



UNICAMP-UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FEQ-FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

UNICAMP DPQ-DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

PROJETO DE CATALISADORES PARA OXIDAÇÃO TOTAL DO METANO

Danieli Cristine Anversa

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Campinas-SP
2003



UNICAMP-UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FEQ-FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

UNICAMP DPQ-DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

PROJETO DE CATALISADORES PARA OXIDAÇÃO TOTAL DO METANO

Danieli Cristine Anversa

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química da
Universidade Estadual de Campinas como parte
dos requisitos exigidos para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas-SP
2003

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

An92p	<p>Anversa, Danieli Cristine Projeto de catalisadores para oxidação total do metano / Danieli Cristine Anversa.--Campinas, SP: [s.n.], 2003.</p> <p>Orientador: Gustavo Paim Valença Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.</p> <p>1. Catalisadores. 2. Oxidação. 3. Metano. 4. Cinética química. I. Valença, Gustavo Paim. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.</p>
-------	--

Dissertação de Mestrado defendida por Danieli Cristine Anversa e aprovada em 03/10/2003 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pela Engenheira Química Danieli Cristine Anversa e aprovada pela Comissão Julgadora em 03 de outubro de 2003.

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença
Orientador

AGRADECIMENTOS

- À minha família, pelo apoio para que esta etapa tão importante em minha vida fosse atingida e concluída.
- Ao meu orientador, Prof. Gustavo, pela orientação na busca de bons resultados e pelo incentivo na continuidade da pós-graduação.
- Aos meus professores de graduação da UNIOESTE(Universidade Estadual do Oeste do Paraná), em especial ao meu orientador de Iniciação Científica Prof. Almabrouk Mansor Abogderah.
- Ao amigo Ivan Carlos Franco, pela ajuda no desenvolvimento da parte numérica.
- Ao Prof. Reginaldo Guirardello, pelas sugestões para o aperfeiçoamento da parte numérica, e que serão colocadas em prática no trabalho de doutorado.
- Aos colegas do LEPAC, Adriana, Antenor, Géssie, João, José e Juan, pela acolhida e pelas assistências.
- Aos amigos, Consuelo, Leonice, Márcio, Mylene e Natascha, que estiveram presentes nesta conquista.
- Aos professores, colegas e funcionários da FEQ.
- À CAPES, pelo incentivo à pesquisa.

Aos meus pais, Adelaide e Irani, dedico.

À minha irmã, Luciana, pelo incentivo.

Ao meu Anjo aqui na Terra, Murillo.

"A mente que se abre a uma nova idéia
jamais voltará ao seu tamanho original."

Albert Einstein

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xxi
LISTA DE TABELAS	xxiii
RESUMO	xxvii
ABSTRACT	xxix
NOMENCLATURA	xxxi
CAPÍTULO 1-Introdução e Objetivos	1
1.1.Gás Natural	2
1.2.Combustão Catalítica	8
1.3.Objetivos	10
CAPÍTULO 2-Fundamentação Teórica	11
2.1.Revisão Teórica	12
2.1.1.Definições	12
2.1.2.Processos Catalíticos	13
2.1.3.Conceitos e teorias em catálise heterogênea	15
2.1.4.Adsorção	16
2.2.Formalismo BOC-MP(Conservação da Ordem de Ligação-Potencial de Morse)	17
2.2.1.Considerações do formalismo	17
2.2.2.Equacionamento	18
CAPÍTULO 3-Projeto de Catalisadores	25
3.1.A reação	26
3.2.Sequências de etapas elementares	28
3.2.1.Primeira sequência de etapas	28

3.2.2.Segunda sequência de etapas _____	28
3.2.3.Terceira sequência de etapas _____	29
3.3.Tratamento genérico utilizando os modelos do formalismo BOC- MP _____	30
3.3.1.Entalpia de adsorção _____	33
3.3.1.1.Adsorção forte _____	33
3.3.1.2.Adsorção fraca _____	34
3.3.1.3.Adsorção intermediária _____	34
3.3.1.4.Adsorção bidentada _____	34
3.3.2.Energia de ativação _____	35
3.4.Condições operacionais _____	38
3.5.Análise cinética _____	38
3.5.1.Metodologia utilizada _____	39
3.5.2.Utilização do FORTRAN® _____	42
 CAPÍTULO 4-Resultados e Discussões _____	 45
4.1.Análise das sequências propostas _____	46
4.1.1.Utilização do MAPLE® _____	46
4.2.Avaliação da primeira sequência _____	47
4.2.1.Análise cinética para a primeira sequência _____	61
4.2.2.Determinação da taxa de reação _____	63
4.3.Avaliação da segunda sequência _____	67
4.3.1.Análise cinética para a segunda sequência _____	74
4.3.2.Determinação da taxa de reação _____	76
4.4.Avaliação da terceira sequência _____	80
4.4.1.Análise cinética para a terceira sequência _____	86
4.4.2.Determinação da taxa de reação _____	88
 CAPÍTULO 5-Conclusões e Sugestões _____	 93
 Referências Bibliográficas _____	 97

Apêndice	101
Apêndice 1-Expressões utilizadas na avaliação da energia de ativação	102
Apêndice 1.1-Primeira sequência	102
Apêndice 1.1.1-Reações diretas	102
Apêndice 1.1.2-Reações reversas	103
Apêndice 1.2-Segunda sequência	104
Apêndice 1.2.1-Reações diretas	104
Apêndice 1.2.2-Reações reversas	105
Apêndice 1.3-Terceira sequência	106
Apêndice 1.3.1-Reações diretas	106
Apêndice 1.3.2-Reações reversas	107
Apêndice 2-Expressões das taxas de reação utilizadas na análise cinética	108
Apêndice 2.1-Primeira sequência	108
Apêndice 2.2-Segunda sequência	109
Apêndice 2.3-Terceira sequência	110
Apêndice 2.4-Taxa de giro(TOR)	111
Apêndice 3-Cálculos realizados na obtenção das constantes operacionais	112
Apêndice 3.1-Pressão dos componentes que estão em fase gasosa	112
Apêndice 3.2-Energia de dissociação da reação	113
Apêndice 4-Trabalho apresentado no V-ERCat	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 -Etapas de formação e decomposição das espécies envolvidas na primeira sequência de etapas_____	47
Figura 4.2 -Etapas de formação e decomposição da espécie $O_{2(g)}$ ____	49
Figura 4.3 -Etapas de formação e decomposição da espécie $CH_{4(g)}$ ____	51
Figura 4.4 -Etapas de formação e decomposição da espécie $*CH_3$ ____	52
Figura 4.5 -Etapas de formação e decomposição da espécie $*CH_2$ ____	52
Figura 4.6 -Etapas de formação e decomposição da espécie $*CH$ _____	53
Figura 4.7 -Etapas de formação e decomposição da espécie $*CO$ _____	57
Figura 4.8 -Etapas de formação e decomposição da espécie $CO_{2(g)}$ ____	57
Figura 4.9 -Etapas de formação e decomposição da espécie $*OH$ _____	58
Figura 4.10 -Etapas de formação e decomposição da espécie $H_2O_{(g)}$ ____	58
Figura 4.11 -Etapas de formação e decomposição das espécies envolvidas na segunda sequência de etapas_____	68
Figura 4.12 -Etapas de formação e decomposição das espécies envolvidas na terceira sequência de etapas_____	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1- Propriedades típicas do gás natural_____	3
Tabela 2.1- Principais processos catalíticos_____	14
Tabela 2.2- Classificação dos catalisadores heterogêneos_____	16
Tabela 3.1- Energia de dissociação e classificação da adsorção das espécies envolvidas na reação de oxidação total do metano_____	31
Tabela 3.2- Energia de dissociação da reação de cada etapa elementar envolvida na primeira sequência de etapas_____	31
Tabela 3.3- Energia de dissociação da reação de cada etapa elementar envolvida na segunda sequência de etapas_____	32
Tabela 3.4- Energia de dissociação da reação de cada etapa elementar envolvida na terceira sequência de etapas_____	32
Tabela 3.5- Entalpia de adsorção do carbono em algumas superfícies metálicas vazias_____	37
Tabela 4.1- Ordem de magnitude de fatores pré-exponenciais(A)_____	50
Tabela 4.2- Razão entre as espécies envolvidas nas etapas de decomposição(E_1) e formação(E_{n1}) da espécie $O_{2(g)}$ _____	50
Tabela 4.3- Entalpia de adsorção do carbono que determina qual etapa será favorecida para as etapas elementares 2, 3, 4 e 5 da primeira sequência_____	53
Tabela 4.4- Razão entre as espécies envolvidas nas etapas elementares 2, 3, 4 e 5 da primeira sequência_____	55
Tabela 4.5- Entalpia de adsorção do carbono que determina qual etapa será favorecida para as etapas elementares 6, 7, 8 e 9 da primeira sequência_____	59
Tabela 4.6- Razão entre as espécies envolvidas nas etapas elementares 6, 7, 8 e 9 da primeira sequência_____	60
Tabela 4.7- Resultados obtidos através do método de Newton-Raphson para a primeira sequência_____	61

Tabela 4.8 -Razão entre as espécies envolvidas nas etapas de decomposição(E_2) e formação(E_{n2}) das espécies $CH_{4(g)}+*O$	70
Tabela 4.9 -Entalpia de adsorção do carbono que determina qual etapa será favorecida para as etapas elementares 3, 4 e 5 da segunda sequência	71
Tabela 4.10 -Razão entre as espécies envolvidas nas etapas elementares 3, 4, 5 e 8 da segunda sequência	73
Tabela 4.11 -Resultados obtidos através do método de Newton-Raphson para a segunda sequência	75
Tabela 4.12 -Entalpia de adsorção do carbono que determina qual etapa será favorecida para as etapas elementares 2, 3, 4 e 5 da terceira sequência	82
Tabela 4.13 -Razão entre as espécies envolvidas nas etapas de decomposição(E_2) e formação(E_{n2}) das espécies $CH_{4(g)}+*OH$	83
Tabela 4.14 -Entalpia de adsorção do carbono que determina qual etapa será favorecida para as etapas elementares 6 e 7 da terceira sequência	84
Tabela 4.15 -Razão entre as espécies envolvidas nas etapas elementares 3, 4, 5, 6 e 7 da terceira sequência	85
Tabela 4.16 -Resultados obtidos através do método de Newton-Raphson para a terceira sequência	87

RESUMO

A oxidação total do metano é uma importante reação e é estudada principalmente por dois motivos. Primeiro, por ser utilizada na produção de energia, e segundo, pelo controle na emissão de gases desta reação para a atmosfera, uma vez que tanto $\text{CO}_{2(g)}$ quanto $\text{CH}_{4(g)}$, além de outros gases, podem causar o efeito estufa. O uso de catalisadores para a combustão do metano em turbinas resulta em temperaturas de trabalho menores, diminuindo assim a emissão de NO_x , que é um poluente ambiental e está associado à chuva ácida e à formação de ozônio troposférico.

O objetivo deste trabalho é estudar a sequência de etapas elementares envolvida na reação de oxidação total do metano. O entendimento das etapas elementares dessa reação é necessário para projetar catalisadores mais eficientes.

Este estudo está baseado no formalismo teórico denominado BOC-MP (Conservação da Ordem de Ligação-Potencial de Morse), desenvolvido por Evgeny Shustorovich (1984). Os modelos gerados por este formalismo estimam a entalpia de adsorção (Q) entre as moléculas e a superfície do catalisador, e também a energia de ativação (E) para etapas elementares de dissociação ou recombinação de espécies adsorvidas.

Com os valores da entalpia de adsorção e da energia de ativação é possível analisar todas as etapas elementares da reação de oxidação total do metano, e indicar as etapas determinantes. Os resultados indicam regiões ou faixas da entalpia de adsorção do átomo de carbono onde é possível encontrar o catalisador mais eficiente para essa reação.

ABSTRACT

The total oxidation of methane is an important industrial reaction. First, it is extensively used in the production energy. Second, it has great environmental importance in the emission of greenhouse gases that must be controlled. The use of catalysts for combustion of methane in turbines requires lower working temperatures, thus decreasing the emission of NO_x, a noxious gas.

The objective of the present work is to study the sequence of elementary steps involved in the total oxidation of methane. The understanding of elementary steps is necessary to design new and more efficient catalysts for this reaction.

This work is based on the theoretical formalism called BOC-MP(Bond Order Conservation-Morse Potential), developed by Evgeny Shustorovich(1984). The formalism's equations estimate the enthalpy of adsorption(Q) of molecules on the catalyst surface, and also the activation energy(E) for elementary steps of dissociation or recombination of adsorbed species.

The calculated values agree satisfactorily with the experimental data. With the values of enthalpy of adsorption (Q) and activation energy(E) it is possible to fully analyze the elementary step for the total oxidation of methane, and suggests the rate determining steps. This results suggests regions or domains of enthalpy of adsorption of the carbon atom where it is possible to search for the most efficient catalyst for this reaction.

NOMENCLATURA

A	fator pré-exponencial
BOC-MP	conservação da ordem de ligação-potencial de Morse
D_{AB}	energia de dissociação da molécula AB(kJ mol^{-1})
D_{Re}	energia de reação, obtida através dos calores de formação dos átomos ou moléculas(kJ mol^{-1})
E	energia de ativação(kJ mol^{-1})
$E_{i,g}$	energia de ativação da etapa elementar i na direção direta, no estado gasoso(kJ mol^{-1})
$E_{i,s}$	energia de ativação da etapa elementar i na direção direta, no estado adsorvido(kJ mol^{-1})
$E_{ni,g}$	energia de ativação da etapa elementar i na direção reversa, no estado gasoso(kJ mol^{-1})
$E_{ni,s}$	energia de ativação da etapa elementar i na direção reversa, no estado adsorvido(kJ mol^{-1})
$E_{AB,g}$	energia de ativação na direção direta da espécie AB no estado gasoso(kJ mol^{-1})
$E_{AB,s}$	energia de ativação na direção direta da espécie AB no estado adsorvido(kJ mol^{-1})
$E_{A-B,g}$	energia de ativação na direção reversa da espécie AB no estado gasoso(kJ mol^{-1})
$E_{A-B,s}$	energia de ativação na direção reversa da espécie AB no estado adsorvido (kJ mol^{-1})
k_i	constante cinética da etapa elementar i na direção direta
k_{ni}	constante cinética da etapa elementar i na direção reversa
K	constante de equilíbrio
LJ	Lennard-Jones

n	número de coordenação da ligação da espécie com o metal
Q_{AB}	entalpia de adsorção da molécula AB com o metal (kJ mol^{-1})
Q_C	entalpia de adsorção do carbono com o metal (kJ mol^{-1})
Q_{0C}	constante de Morse para a entalpia de adsorção do carbono com o metal (kJ mol^{-1})
Q_{0O}	constante de Morse para a entalpia de adsorção do oxigênio com o metal (kJ mol^{-1})
r_i	taxa da etapa elementar i na direção direta
r_{ni}	taxa da etapa elementar i na direção reversa
R	constante universal dos gases ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
T	temperatura absoluta (K)
TOR	taxa de giro (s^{-1})
x	ordem de ligação
x_A	ordem de ligação da espécie A

Outros símbolos

(s)	espécie no estado adsorvido
(g)	espécie no estado gasoso
$[*A]$	concentração da espécie A adsorvida
$[L]$	número de sítios ativos por unidade de área do catalisador (átomos cm^{-2})
$*A$	espécie A adsorvida
$*$	sítio ativo
\rightleftharpoons	reação em equilíbrio
$\xrightarrow{\hspace{1cm}}$	etapa determinante irreversível

CAPÍTULO 1

Introdução e Objetivos

Este capítulo contém uma breve introdução referente ao gás natural, que é composto principalmente por metano. Além disso, apresenta a importância da combustão catalítica, relacionando em seguida quais são os objetivos gerais e específicos deste trabalho.

1.1.Gás Natural

Os choques do petróleo nos anos 70, seguidos da alta das taxas de juros internacionais, impuseram a revisão da política energética nacional no final dos anos 90. As diretrizes fundamentais foram a substituição do petróleo importado e a conservação de energia, para minimizar o impacto do aumento dos preços do petróleo no mercado internacional sobre a economia brasileira. Uma das medidas tomadas para efetuar essa substituição foi o aumento da produção nacional de petróleo e o incremento do uso do gás natural, o que, aliado à necessidade de se acelerar o desenvolvimento minimizando os impactos ambientais, projeta para esse combustível um importante papel no atendimento da crescente demanda de energia primária do Brasil[COMGÁS,2002].

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves, que à temperatura ambiente e pressão atmosférica, permanece no estado gasoso, sendo o metano o seu maior componente. Na natureza, ele é encontrado acumulado em rochas porosas no subsolo, frequentemente acompanhado por petróleo, constituindo um reservatório. É dividido em duas categorias: associado e não-associado. Gás associado é aquele que, no reservatório, está dissolvido no óleo ou sob a forma de capa

de gás. Neste caso, a produção de gás é determinada basicamente pela produção de óleo. Gás não-associado é aquele que, no reservatório, está livre ou em presença de quantidades muito pequenas de óleo. Nesse caso só se justifica comercialmente produzir o gás.

A composição do gás natural pode variar bastante, de campo para campo, o que depende dele estar associado ou não ao óleo e também de ter sido ou não processado em unidades industriais(Tabela 1.1).

Tabela 1.1-Propriedades típicas do gás natural

COMPONENTES	% VOLUMÉTRICA
Metano	82,50 à 85,50
Etano	9,70 à 12,05
Propano	0,59 à 1,62
Nitrogênio	1,40 à 1,60
Gás Carbônico	2,40 à 2,70

OUTROS COMPONENTES	PPM
Gás Sulfídrico	0,70 à 12,00
Mercaptanas	0,10 à 0,30
Densidade(em relação ao ar)	0,63 à 0,68

O gás natural é inodoro, incolor, inflamável(para que se inflame é preciso que seja exposto a uma temperatura maior do que 893 K) e asfíxiante quando respirado em altas concentrações. Para facilitar a identificação de vazamentos, são adicionados compostos à base de enxofre(mercaptanas) ao

gás em concentrações suficientes para lhe dar um odor marcante[RENESME,1992].

Por já estar no estado gasoso, o gás natural não precisa ser atomizado para queimar. Isso resulta numa combustão limpa, com reduzida emissão de poluentes e melhor rendimento térmico, o que possibilita redução de despesas com a manutenção e possíveis melhoras na qualidade de vida da população.

Outro benefício ambiental relacionado ao uso do gás natural consiste na emissão reduzida de CO na atmosfera. Porém, o CH₄ contribui cerca de vinte vezes mais do que o CO₂ para o efeito estufa, o que provavelmente será uma das grandes preocupações para o futuro[HILLEMANN,1982]. Assim, uma solução para que o metano não queimado em máquinas ou motores movidos a gás natural não seja lançado para a atmosfera é combustão catalítica, sendo que o catalisador utilizado deve oxidar aproximadamente 100% do metano em temperaturas abaixo de 670 K, e permanecer ativo por muitos anos.

Um sistema de suprimento de gás natural pode ser dividido nas seguintes atividades interligadas: exploração, produção, processamento, transporte e distribuição. A exploração é a etapa inicial do processo e consiste em duas fases: a pesquisa, onde é feito o reconhecimento e o estudo das estruturas propícias ao acúmulo de petróleo e/ou gás natural, e a perfuração do poço, para comprovar a existência desses produtos em nível comercial. Ao ser produzido, o gás deve passar inicialmente por vasos separadores, que são equipamentos projetados para retirar a água, os

hidrocarbonetos que estiverem em estado líquido e as partículas sólidas(pó, produtos de corrosão). Se estiver contaminado por compostos de enxofre, o gás é enviado para unidades de dessulfurização, onde esses contaminantes serão retirados. Após essa etapa, uma parte do gás é utilizada no próprio sistema de produção, em processos conhecidos como reinjeção e gás lift, com a finalidade de aumentar a recuperação de petróleo do reservatório. O restante do gás é enviado para processamento, que é a separação de seus componentes em produtos específicos e prontos para utilização[COMGÁS,2002].

A produção do gás natural pode ocorrer em regiões distantes dos centros de consumo e, muitas vezes, de difícil acesso, como por exemplo a floresta amazônica e a plataforma continental. Por esse motivo, tanto a produção como o transporte normalmente são atividades críticas do sistema. Em plataformas marítimas, por exemplo, o gás deve ser desidratado antes de ser enviado para terra, para evitar a formação de hidratos, que são compostos sólidos que podem obstruir os gasodutos. Outra situação que pode ocorrer é a reinjeção do gás para armazenamento no reservatório se não houver consumo para o mesmo, como na Amazônia. Atualmente, dez estados da Federação possuem sistemas de produção de gás natural, sendo o Rio de Janeiro o maior deles. Na etapa de processamento, o gás segue para unidades industriais, conhecidas como UPGN(Unidades de Processamento de Gás Natural), onde ele será desidratado(retirada do vapor d'água) e fracionado, gerando as seguintes correntes: metano e etano(que formam o gás processado ou residual); propano e butano(que formam o GLP-gás liquefeito de petróleo ou gás de

cozinha); e um produto na faixa da gasolina, denominado C5⁺ ou gasolina natural[COMGÁS,2002].

No estado gasoso, o transporte do gás natural é feito por meio de dutos ou, em casos muito específicos, em cilindros de alta pressão(como GNC-gás natural comprimido). No estado líquido(como GNL-gás natural liquefeito), pode ser transportado por meio de navios, barcas e caminhões criogênicos, a 113 K, e seu volume é reduzido em cerca de 600 vezes, facilitando o armazenamento. Nesse caso, para ser utilizado, o gás deve ser revaporizado em equipamentos apropriados. A distribuição é a etapa final do sistema, quando o gás chega ao consumidor, que pode ser residencial, comercial, industrial ou automotivo. Nesta fase, o gás deve atender a padrões rígidos de especificação e ser praticamente isento de contaminantes, para não causar problemas aos equipamentos onde será utilizado como combustível ou matéria-prima[COMGÁS,2002].

O gás natural, após tratado e processado, é utilizado largamente em residências, no comércio, em indústrias e em veículos. Na indústria, o gás natural é utilizado como combustível para fornecimento de calor, como matéria-prima nos setores químicos, petroquímico e de fertilizantes, como redutor siderúrgico e para geração de eletricidade. No comércio e serviços, ele substitui com vantagens o GLP, o óleo diesel e a lenha(em padarias e restaurantes). Como combustível veicular o gás natural é utilizado em automóveis, ônibus, caminhões, substituindo a gasolina, o álcool e o óleo diesel. Como é seco, o gás natural não provoca resíduos de carbono nas partes internas do motor, o que aumenta a vida

útil do motor e o intervalo de troca de óleo reduzindo significativamente os custos de manutenção.

Na indústria há diferentes denominações de misturas gasosas de hidrocarbonetos leves, no entanto, a sua utilização é específica para determinadas aplicações. A seguir, relaciona-se as principais diferenças e semelhanças entre o gás natural e o GLP, o gás de refinaria e o gás de rua. Todos são à base de hidrocarbonetos, mas o gás de rua e o de refinaria contêm componentes inorgânicos em proporções consideráveis. Em primeiro lugar há uma diferença fundamental entre a origem desses gases: o gás natural é encontrado na natureza em reservatórios no subsolo, ao passo que todos os demais provêm de processos industriais. Além disso, a massa molecular e, em consequência, a densidade do GLP é maior do que o ar. Logo, em caso de vazamento, ele se concentra no nível do solo, enquanto os outros se dispersam rapidamente ou, em ambientes fechados, concentram-se no teto. Esta diferença é fundamental para nortear as ações em caso de vazamento de gás. O poder calorífico do gás de rua é menor do que os demais, sendo necessária, portanto, maior quantidade desse gás para uma mesma quantidade de energia liberada na queima. Basicamente, o gás de refinaria é para uso industrial como combustível e matéria prima petroquímica; o gás de rua é usado como combustível residencial e comercial; o GLP, além do uso residencial e comercial é utilizado também como combustível industrial e o gás natural tem aplicações em todos os setores, inclusive o automotivo. O GLP pode ser comercializado em botijões de 13 kg e em cilindros de 45 kg. Em ambos, quando cheios, a pressão fica em torno de 15 atm. Nessa pressão e à temperatura ambiente, 85% do seu volume está no estado líquido e 15% no estado vapor. O gás natural,

quando utilizado em veículos(GNV-gás natural veicular), é vendido nos postos de serviço à pressão de 200 atm, que é a pressão final do cilindro do veículo. Nessa condição, a quantidade de gás natural no cilindro é de aproximadamente 30 kg. Para os demais usos, ele é distribuído em redes normais de distribuição de gás[COMGÁS,2002].

1.2.Combustão Catalítica

A combustão catalítica(amplamente definida como reação de oxidação na superfície do catalisador) tem sido extensivamente estudada. O interesse desse processo apareceu por duas razões: para diminuir a poluição e para geração de energia[CHOUDHARY,2002].

O aumento nas pesquisas na área ambiental e de saúde vem ocorrendo, devido ao surgimento da poluição causada por várias indústrias e pela exaustão automotiva. Estas pesquisas têm a finalidade de solucionar os problemas das regulamentações na emissão de muitos poluentes(por exemplo, NO_x , SO_x e gases que causam o efeito estufa) [CHOUDHARY,2002].

A emissão de metano automotiva e industrial não é regulamentada, mas está prevista para um futuro próximo. A combustão catalítica é uma aproximação eficiente para resolver este problema, sendo estudada a muito tempo sobre catalisadores metálicos, especialmente paládio, que mostra ser um catalisador muito eficiente para esta reação[LI,1994].

Segundo Choudhary(2002), a natureza inerte do metano impede sua destruição oxidativa homogênea abaixo de 873K e

temperaturas de operação inferiores a essa são necessárias para favorecer o processo economicamente. Entretanto, a eficácia da combustão do metano pode ser aumentada fazendo com que a reação ocorra na presença de um catalisador.

Para veículos movidos a gás natural, a combustão incompleta do metano merece cuidados. Um catalisador eficiente que possa destruí-lo a baixas temperaturas é necessário para minimizar sua emissão para a atmosfera [LI,1994].

Segundo Farrauto(1992), o interesse da combustão do metano a altas temperaturas é devido ao processo de combustão catalítica, o qual utiliza um catalisador para iniciar a combustão, e tornar a temperatura da fase gasosa suficientemente alta para iniciar reações térmicas, oferecendo assim uma alternativa significativa na produção de energia. [PENG PANICH,2002].

Como a combustão catalítica apresenta várias vantagens na produção de energia quando comparado com a combustão convencional, esse assunto vem sendo extensivamente estudado. O projeto de um catalisador apropriado permanece um assunto clássico para processos de combustão catalítica. As investigações estão na direção do projeto de um catalisador robusto e ativo e no desenvolvimento de tecnologias para a combustão catalítica em unidades de geração de energia [CHOUDHARY,2002].

1.3.Objetivos

Os objetivos gerais deste trabalho consistem em estudar da reação de oxidação total do metano sobre superfícies metálicas, obter dados que auxiliem no projeto de novos catalisadores para esta reação e determinar quais catalisadores são eficazes na transformação do metano em diferentes produtos.

Os objetivos específicos baseiam-se no estudo das etapas elementares de três possíveis sequências para a reação de oxidação total do metano. A primeira sequência considera que a reação ocorra através de sítios vazios(*), a segunda através de sítios cobertos por oxigênio adsorvido(*O) e a terceira através de sítios cobertos por *OH.

CAPÍTULO 2

Fundamentação Teórica

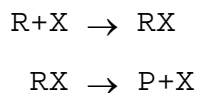
A revisão teórica, além de definições, conceitos e teorias aplicadas em catálise heterogênea estão apresentados neste capítulo. O formalismo teórico utilizado também está descrito neste capítulo.

2.1.Revisão Teórica

2.1.1.Definições

Catálise é o fenômeno em que uma pequena quantidade de um material estranho à estequiometria, o catalisador, altera a taxa de uma reação química sem ser consumido no processo.

Seja a reação $R \rightarrow P$, cuja taxa de reação é pequena ou desprezível. Na presença da substância X pode tornar-se possível um novo mecanismo reacional, envolvendo o intermediário RX:



Se o processo for significativamente mais rápido, X é um catalisador positivo, sendo a reação catalítica uma sequência de etapas elementares. O catalisador interfere no mecanismo, mas é regenerado no fim de cada ciclo reacional.

A introdução do catalisador no sistema proporciona uma nova rota reacional energeticamente mais favorável, o que se traduz geralmente por uma diminuição da energia de ativação, com o conseqüente aumento da taxa de reação.

Quando o catalisador e os reagentes estão dispersos em uma mesma fase, a catálise é denominada homogênea. Quando o catalisador constitui uma fase separada, a catálise é heterogênea. Neste caso a reação química ocorre na interface entre as fases. Na catálise heterogênea são possíveis diversas combinações de fases, mas em geral o catalisador é um sólido, enquanto que os reagentes e os produtos se distribuem por uma ou mais fases fluidas[FIGUEIREDO,1987].

2.1.2.Processos Catalíticos

Processos químicos consistem na transformação de matérias-primas em produtos por meio de reações químicas. As reações de interesse industrial devem ser rápidas, o que em geral se consegue utilizando um catalisador. Por outro lado, a escolha criteriosa do catalisador permite muitas vezes obter produtos intermediários, menos estáveis termodinamicamente. Assim, o uso de catalisadores pode ser considerado como uma das variáveis(além de temperatura, pressão, composição e tempo de contato) que permite controlar a taxa e a direção de uma reação química. Logo, grande parte dos processos químicos são catalíticos, e desses, a maioria utiliza catalisadores sólidos(Tabela 2.1)[FIGUEIREDO,1987].

A maioria dos processos químicos são catalíticos, com pelo menos 80% dos produtos da indústria química envolvendo um catalisador em uma ou outra fase de sua produção [CARDOSO,1987].

Tabela 2.1-Principais processos catalíticos

PROCESSO	PRODUTO	CATALISADORES TÍPICOS
Hidrogenação	metanol	$\text{Cr}_2\text{O}_3.\text{ZnO}$; $\text{CuO.ZnO/Al}_2\text{O}_3$
Desidrogenação	butadieno	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$; $\text{Ca}_8\text{Ni(PO}_4)_6$
Oxidação	acetaldeído	$\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$
Hidratação	glicerina	H_2SO_4
Isomerização	acetona	H_2SO_4
Craqueamento	produtos de refinaria	$\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$; zeólito HY
Síntese	produtos de refinaria	$\text{Co.ThO}_2.\text{MgO}$; Fe_3O_4
Hidrogenação	margarina	Ni; Pt
Hidrogenação/ Oxidação	peróxido de hidrogênio	Pd

Os produtos obtidos por rotas catalíticas ultrapassam um trilhão de dólares por ano, sendo a grande maioria obtidos com catalisadores heterogêneos. Este enorme impacto econômico é a maior motivação de intensos esforços na indústria e na academia para entender os processos catalíticos heterogêneos em nível molecular[CARDOSO,1987].

Por outro lado, o entendimento do mecanismo de reações químicas requer o conhecimento dos perfis de energias das diversas etapas elementares. Para reações em fase gasosa, estes perfis podem ser calculados através da mecânica quântica. A concordância é impressionante para reações na fase gasosa(até 80%), mas ainda é modesto para reações na superfície [SHUSTOROVICH,1990].

2.1.3. Conceitos e teorias em catálise heterogênea

Como a superfície do sólido não é, em geral, uniforme, as reações ocorrem em locais específicos da superfície, os sítios ativos. Os catalisadores são classificados em condutores, semicondutores e isolantes, de acordo com a mobilidade dos elétrons. Os metais são condutores, sendo os metais de transição os mais importantes para a catálise. Os óxidos não estequiométricos e sulfetos são semicondutores a temperaturas elevadas (condutividade elétrica entre 10 e $10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Os óxidos estequiométricos são isolantes (condutividade elétrica inferior a $10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), e funcionam como ácidos ou bases. A cada uma destas classes corresponde um determinado tipo de atividade catalítica (Tabela 2.2) [CIOLA, 1981].

Para que a relação entre a natureza química e a atividade catalítica do catalisador possa ser entendida, é necessário examinar com detalhes as possibilidades de interação entre os reagentes e a superfície. A reação catalítica envolve a adsorção de um ou mais reagentes na superfície do catalisador, o rearranjo das ligações e a dessorção dos produtos.

As teorias geométricas procuram explicar o fenômeno catalítico com base na relação entre a configuração geométrica dos sítios ativos e a configuração dos átomos dos reagentes. As teorias eletrônicas procuram relacionar a atividade catalítica com as propriedades eletrônicas do catalisador.

Em contrapartida às interpretações físicas, as teorias químicas visualizam o catalisador como um intermediário que forma com os reagentes um complexo de superfície instável e transitório, que por decomposição origina os produtos e regenera o catalisador.

Tabela 2.2-Classificação dos catalisadores heterogêneos

CLASSE	FUNÇÕES	EXEMPLOS
Metais	Hidrogenação	Fe, Ni, Pd, Pt, Ag, Cu
	Desidrogenação	
	Hidrogenólise	
	Oxidação	
Óxidos semicondutores e sulfetos	Oxidação	NiO, ZnO, MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ , WS ₂
	Desidrogenação	
	Dessulfuração	
	Hidrogenação	
Óxidos estequiométricos	Desidratação	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO
	Polimerização	
Ácidos	Isomerização	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄
	Craqueamento	SiO ₂ -Al ₂ O ₃
	Alquilação	Zeólitas

2.1.4.Adsorção

A interação entre os reagentes e a superfície do catalisador é o fenômeno de adsorção, resultante do desequilíbrio na energia do sistema, que se obtém a partir da interrupção da estrutura cristalina do sólido. Conforme a

natureza das forças envolvidas, pode-se distinguir dois tipos de adsorção, a física e a química.

A adsorção física é um processo semelhante à condensação, que envolve forças não específicas-forças de van der Waals. Não há alteração química das moléculas adsorvidas, e a entalpia de adsorção é pequena(da mesma ordem de grandeza do calor de condensação), valores menores do que 40 kJ mol^{-1} . A adsorção química envolve a formação de ligações químicas, sendo a entalpia de adsorção da ordem de grandeza do calor de reação, valores maiores do que 80 kJ mol^{-1} .

No primeiro caso, camadas moleculares sobrepostas podem ser formadas, e a força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta. No segundo caso, uma única camada molecular adsorvida é formada(monocamada ou camada monomolecular) e a força de adsorção diminui à medida que a extensão de superfície ocupada aumenta[FIGUEIREDO,1987].

2.2.Formalismo BOC-MP(Conservação da Ordem de Ligação-Potencial de Morse)

2.2.1.Considerações do formalismo

A maioria dos formalismos teóricos, que tratam de adsorção e reações na superfície de sólidos, necessitam construir com técnicas mecânico quânticas a partir das equações de onda, as espécies a serem adsorvidas, bem como a superfície de adsorção. Então modela-se a adsorção, o que torna os resultados menos exatos e consome um tempo computacional elevado. Por outro lado, o formalismo BOC-MP

parte de valores experimentais para a adsorção de átomos sobre a superfície, fornecendo modelos para o cálculo da entalpia de adsorção e da energia de ativação de moléculas. Dessa forma, reduz-se o erro e o sistema torna-se mais rápido.

Uma vantagem dos modelos do formalismo teórico BOC-MP é não possuir parâmetros ajustáveis, ou seja, não é necessária a realização de modelagem matemática para a obtenção destes parâmetros. A desvantagem está na inexistência de valores da entalpia de adsorção para todas as espécies atômicas, bem como para os casos em que existem vários tipos de sítios ativos no catalisador[SHUSTOROVICH,1990].

O formalismo BOC-MP é um modelo analítico eficiente para o cálculo da entalpia de adsorção(Q) e da energia de ativação(E) a partir de adsorbatos atômicos. Além disso, os valores calculados através do formalismo BOC-MP apresentam erros de 10-20% quando comparados com resultados experimentais, o que é um erro aceitável para estudos cinéticos[SHUSTOROVICH,1990].

2.2.2.Equacionamento

Para que as energias de ativação das etapas elementares da oxidação total do metano possam ser calculadas, deve-se primeiro determinar as possíveis espécies adsorvidas. Para essa reação, as prováveis espécies adsorvidas são: H, C, O, OH, CO, CH, CH₂ e CH₃.

Uma vez escolhidas as espécies adsorvidas, utiliza-se o formalismo BOC-MP para calcular a entalpia de adsorção de cada

uma das espécies em função da energia de ligação entre os átomos e a superfície metálica, e a energia de ligação da molécula em fase gasosa.

A ordem de ligação(x) é definida como,

$$x = \exp\left(\frac{-(r - r_0)}{a}\right) \quad (1)$$

onde:

r =distância entre o átomo e a superfície metálica;

r_0 =distância de equilíbrio;

a =constante.

O formalismo BOC-MP impõe que a ordem de ligação seja conservada após a adsorção, ou seja:

$$\sum_i x_i = 1 \quad (2)$$

onde:

x_i =ordem de ligação entre o átomo e cada um dos átomos da superfície metálica ao qual está ligado.

A entalpia de adsorção, expressa por potenciais do tipo Morse é dado por:

$$Q_A = Q_0(2x - x^2) \quad (3)$$

O cálculo da entalpia de adsorção de moléculas em superfícies metálicas é feito levando-se em conta a ordem de ligação de toda a molécula adsorvida. Logo, para uma molécula AB:

$$\sum_i x_{Ai} + \sum_i x_{Bi} + x_{AB} = 1 \quad (4)$$

fazendo uma simplificação nos cálculos, e utilizando a ordem de ligação efetiva, obtém-se:

$$x_A + x_B + x_{AB} = 1 \quad (5)$$

onde:

$$x_A = \sum_i x_{Ai} \quad e \quad x_B = \sum_i x_{Bi}$$

fazendo esta consideração, introduz-se características físicas diferentes ao sistema, ou seja, calcula-se as entalpias de adsorção para diferentes forças de adsorção. Assim, a entalpia de adsorção calculada com base na equação 4 é:

$$Q_{AB} = \frac{Q_{0A}^2}{\left(\frac{Q_{0A}}{n} + D_{AB} \right)} \quad (6)$$

sendo a equação 6 válida para o cálculo de adsorções fracas, onde:

Q_{0A} =constante de Morse para a entalpia de adsorção do átomo A com o metal(kJ mol⁻¹);

n =número de coordenação da ligação da espécie com o metal;

D_{AB} =energia de dissociação da molécula AB(kJ mol⁻¹).

Quando a adsorção é forte(espécies onde há elétrons desemparelhados localizados, tais como CH e CH₂), a entalpia de adsorção é calculada tendo como base a equação 5:

$$Q_{AB} = \frac{Q_A^2}{(Q_A + D_{AB})} \quad (7)$$

onde:

Q_{AB} =entalpia de adsorção da molécula AB com o metal (kJ mol⁻¹);

Q_A =entalpia de adsorção do átomo A com o metal(kJ mol⁻¹);

Para os casos onde a entalpia de adsorção assume valores intermediários, a entalpia de adsorção é calculada como a média entre as entalpias de adsorção fraca e forte, ou seja:

$$Q_{AB} = \frac{1}{2} \left(\frac{Q_{0A}^2}{\left(\frac{Q_{0A}}{n} + D_{AB} \right)} + \frac{Q_A^2}{(Q_A + D_{AB})} \right) \quad (8)$$

A adsorção também pode ocorrer através dos dois átomos na molécula. Nesse caso, a ordem de ligação deve levar em conta tanto a ligação M-A quanto a ligação M-B. A entalpia de adsorção é calculada, nesse caso, de acordo com a equação:

$$Q_{AB} = \frac{ab(a + b) + D_{AB}(a - b)^2}{ab + D_{AB}(a + b)} \quad (9)$$

onde:

$$a = \frac{Q_{0A}^2(Q_{0A} + 2Q_{0B})}{(Q_{0A} + Q_{0B})^2} \quad (10)$$

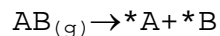
$$b = \frac{Q_{0B}^2(Q_{0B} + 2Q_{0A})}{(Q_{0A} + Q_{0B})^2} \quad (11)$$

No caso de moléculas simétricas adsorvidas por dois átomos à superfícies metálica, a equação 9 pode ser simplificada para:

$$Q_{A_2} = \frac{9}{2} \frac{Q_{0A}^2}{(3Q_{0A} + 8D_{A_2})} \quad (12)$$

Uma vez calculados as entalpias de adsorção, o formalismo BOC-MP fornece os modelos para o cálculo das energias de ativação das reações elementares possíveis.

Para moléculas diatômicas adsorvidas diretamente na fase gasosa:



Se o mecanismo de adsorção ocorresse segundo um potencial do tipo Lennard-Jones, então a energia de ativação seria calculada segundo a equação 9, com a condição de, no estado de transição, a ordem total de ligação ser dada pela equação:

$$x_A + x_B = 1 \quad (13)$$

onde:

x_A =ordem de ligação da espécie A;

x_B =ordem de ligação da espécie B;

admitindo-se que no estado de transição a ligação entre A e B é $x_{AB}=0$, a energia de ativação é dada por:

$$E_{AB,g}^{LJ} = D_{Re} - Q_A - Q_B + \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B} \quad (14)$$

como o potencial de Lennard-Jones é apenas um limite superior, a energia de ativação será calculada como um valor intermediário entre a energia de ativação LJ e a entalpia de adsorção da molécula, ou seja:

$$E_{AB,g} = \frac{1}{2} \left(D_{Re} - Q_{AB} - Q_A - Q_B + \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B} \right) \quad (15)$$

A energia de ativação da reação partindo da espécie adsorvida será:

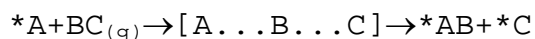
$$E_{AB,s} = E_{AB,g} + Q_{AB} \quad (16)$$

A energia de ativação da reação reversa, ou seja, da reação de associação de espécies adsorvidas em moléculas adsorvidas, ou em fase gasosa, depende do sinal de $E_{AB,g}$. Assim:

$$E_{A-B,s} = E_{A-B,g} = Q_A + Q_B + E_{AB,g} - D_{Re}, \quad E_{AB,g} > 0 \quad (17)$$

$$E_{A-B,g} = E_{A-B,s} - E_{AB,g} = Q_A + Q_B - D_{Re} , \quad E_{AB,g} < 0 \quad (18)$$

Em reações com moléculas poliatômicas a energia de ativação é calculada de maneira similar, com a introdução apenas de um termo, conforme é mostrado abaixo:



Assim, a energia de ativação para espécies adsorvidas é calculada de acordo com a equação:

$$E_s = \frac{1}{2} \left(D_{Re} - Q_{AB} - Q_C + Q_A + Q_{BC} + \frac{Q_{AB}Q_C}{Q_{AB} + Q_C} \right) \quad (19)$$

As equações 15 à 19 podem ser usadas para calcular a energia de ativação das diversas etapas elementares em função da entalpia de adsorção dos átomos de carbono e oxigênio. Por exemplo, no caso da oxidação total do metano, a energia de ativação depende principalmente da entalpia de adsorção do átomo de carbono no metal. Para que os perfis possam ser determinados, a metodologia desenvolvida por MEDEIROS(1996) pode ser aplicada.

Esta metodologia consiste na identificação das espécies envolvidas na reação para que a equação da entalpia de adsorção possa ser determinada, e com isto combinar as espécies adsorvidas em etapas elementares escrevendo a equação da energia de ativação de cada etapa elementar da reação em função da entalpia de adsorção do átomo de carbono. Assim, obtém-se gráficos para a variação da energia de ativação em função da entalpia de adsorção do átomo de carbono para cada etapa elementar. Em seguida, faz-se uma análise dos resultados obtidos através dos gráficos que relacionam energia de ativação versus entalpia de adsorção do carbono.

O intuito desta análise é encontrar as faixas onde cada etapa é predominante, ou seja, curvas que favoreçam uma ou outra etapa. Em seguida, continua-se com o agrupamento das diversas etapas de cada conjunto de etapas, visando determinar regiões onde a energia de ativação é mínima. Desta maneira, identifica-se as diversas faixas onde cada uma das reações podem ocorrer, identificando, assim, os melhores catalisadores para as diversas reações estudadas.

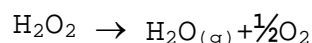
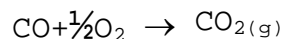
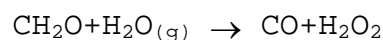
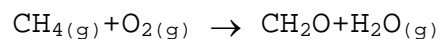
CAPÍTULO 3

Projeto de Catalisadores

Este capítulo contém o estudo das possíveis sequências de etapas elementares envolvidas na reação de oxidação total do metano, que estão analisadas através do formalismo teórico BOC-MP.

3.1.A reação

A reação de oxidação total do metano em fase gasosa ($\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$) não é uma reação estequiométrica simples, mas sim, um sistema de reações em série e em paralelo. Dependendo das condições de reação, esse sistema pode ser representado por:



Nesse sistema de reações as quatro reações estequiométricas são em série, onde cada uma das reações é descrita por uma sequência de etapas elementares.

Quando a oxidação total do metano ocorre na superfície de um catalisador mais reações podem ocorrer, mas dependendo do catalisador utilizado somente os produtos $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ e $\text{CO}_2(\text{g})$ são observados. Desta forma, um dos objetivos deste trabalho consiste em determinar qual a sequência de etapas e quais reações ocorrem na oxidação total do metano.

A reação de oxidação total do metano passou a ser estudada no LEPAC(Laboratório para o Estudo de Processos de Adsorção e Catálise) no trabalho de SANTOS(2003), iniciado em 1998. Nesse trabalho foi desenvolvido a parte experimental da reação de oxidação total do metano sobre catalisadores de Pd/ γ -Al₂O₃ e Pd/ZrO₂, em condições de excesso de ar contendo 2% de metano. Os principais resultados desse trabalho foram a constatação que a reação é insensível a estrutura do catalisador, que a taxa de reação é de primeira ordem em relação ao metano, de ordem -1 em relação à água e de ordem negativa(entre -0,7 e -2,1) em relação ao CO₂, e que a ativação do catalisador é irreversível nas condições utilizadas por SANTOS(2003).

Neste trabalho de mestrado, a análise da oxidação total do metano é feita de forma teórica(simulação) através da utilização do formalismo teórico BOC-MP. São analisadas as etapas elementares possíveis de todas as reações estequiométricas, o que dispensa o conhecimento de cada uma dessas reações isoladamente.

Como o número total de etapas elementares possíveis é muito grande, o estabelecimento de uma sequência preferencial pode simplificar a análise da reação. Entretanto, depara-se com a incerteza de saber se há, ou não, uma sequência preferencial para essa reação. Uma maneira encontrada para resolver esta questão foi escrever as possíveis sequências, e então analisá-las separadamente.

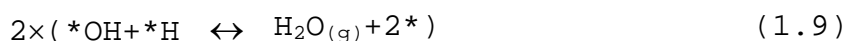
A superfície do catalisador pode estar coberta quase que exclusivamente com uma determinada espécie ou mesmo vazia, dependendo das condições de reação. Logo, tem-se

várias sequências para cada tipo preferencial de sítio na superfície do catalisador. Dentre os mais prováveis para a reação de oxidação total do metano pode-se citar as sequências que ocorrem através de sítios vazios(*), sítios cobertos com O ou com OH. Outras possibilidades incluem sítios cobertos por C, H, CO, CH, CH₂ ou CH₃.

3.2.Sequências de etapas elementares

3.2.1.Primeira sequência de etapas

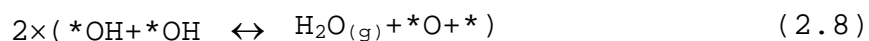
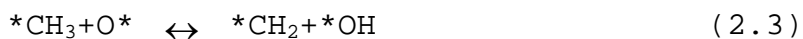
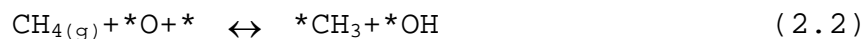
Segundo Fujimoto(1998), uma sequência possível considera que a reação de oxidação total do metano ocorra através de sítios vazios(T>1050K), sendo dada por:



3.2.2.Segunda sequência de etapas

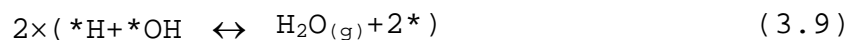
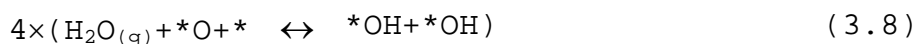
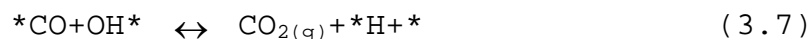
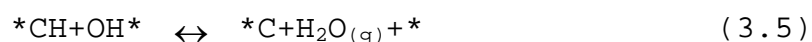
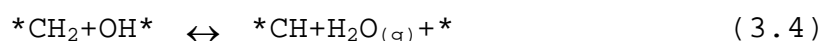
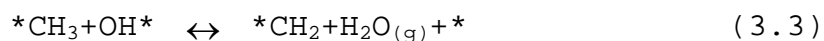
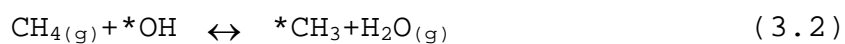
Quando a temperatura de reação for menor do que 1050 K, a reação pode ocorrer através de sítios cobertos por oxigênio adsorvido[FUJIMOTO,1998], uma vez que a espécie mais estável

termodinamicamente do Pd na presença de O₂ é o PdO. Assim, uma sequência possível é dada por:



3.2.3. Terceira sequência de etapas

Outra possibilidade seria a reação de oxidação total do metano ocorrer através de sítios cobertos por OH. Nesse caso uma sequência possível seria:



3.3.Tratamento genérico utilizando os modelos do formalismo BOC-MP

Os modelos gerados pelo formalismo BOC-MP, para a oxidação total do metano, estão apresentados neste item. Em primeiro lugar, são mostradas os modelos da entalpia de adsorção para cada espécie ou molécula envolvida no processo em estudo.

Para o desenvolvimento destes modelos, utilizou-se a classificação apresentada por SHUSTOROVICH(1998). Esta classificação considera a força de adsorção a partir do número de pares de elétrons disponíveis para a ligação de cada espécie ou molécula com a superfície. Quando a espécie apresenta um ou mais pares de elétrons disponíveis, a adsorção será considerada forte. Para espécies com apenas um elétron disponível a adsorção se diz intermediária, e quando o octeto estiver completo, a adsorção será fraca.

A Tabela 3.1 apresenta a energia de dissociação e a classificação da adsorção das espécies envolvidas nas sequências de etapas elementares propostas para a reação de oxidação total do metano.

As Tabelas 3.2, 3.3 e 3.4 apresentam a energia de dissociação da reação de cada etapa elementar envolvida na primeira, segunda e terceira sequências, respectivamente.

Tabela 3.1-Energia de dissociação e classificação da adsorção das espécies envolvidas na reação de oxidação total do metano

ESPÉCIES	$D_{AB}(\text{kJ mol}^{-1})$	TIPO DE ADSORÇÃO
C	-	forte
CH	338,9	forte
CH ₂	762,3	forte
CH ₃	1225,0	intermediária
CH ₄	1663,3	fraca
H	-	forte
O	-	forte
O ₂	498,4	bidentada
OH	428,2	intermediária
H ₂ O	927,0	fraca
CO	1076,4	forte
CO ₂	1608,6	Bidentada

Referência: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1998.

Tabela 3.2-Energia de dissociação da reação de cada etapa elementar envolvida na primeira sequência de etapas

ETAPAS ELEMENTARES	$D_{Re}(\text{kJ mol}^{-1})$
$2 \times (\text{O}_{2(g)} + 2^* \leftrightarrow 2\text{O}^*)$	498,4
$\text{CH}_{4(g)} + 2^* \leftrightarrow ^*\text{CH}_3 + ^*\text{H}$	438,3
$^*\text{CH}_3 + ^* \leftrightarrow ^*\text{CH}_2 + ^*\text{H}$	462,0
$^*\text{CH}_2 + ^* \leftrightarrow ^*\text{CH} + ^*\text{H}$	423,4
$^*\text{CH} + ^* \leftrightarrow ^*\text{C} + ^*\text{H}$	338,9
$^*\text{C} + ^*\text{O} \leftrightarrow ^*\text{CO} + ^*$	1076,4
$^*\text{CO} + \text{O}^* \leftrightarrow \text{CO}_{2(g)} + 2^*$	532,2
$2 \times (^*\text{O} + ^*\text{H} \leftrightarrow ^*\text{OH} + ^*)$	428,2
$2 \times (^*\text{OH} + ^*\text{H} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)} + 2^*)$	498,8

Tabela 3.3-Energia de dissociação da reação de cada etapa elementar envolvida na segunda sequência de etapas

ETAPAS ELEMENTARES	$D_{Re}(kJ\ mol^{-1})$
$2 \times (O_{2(g)} + 2* \leftrightarrow 2O*)$	498,4
$CH_{4(g)} + *O + * \leftrightarrow *CH_3 + *OH$	10,2
$*CH_3 + O* \leftrightarrow *CH_2 + *OH$	34,5
$*CH_2 + O* \leftrightarrow *CH + *OH$	4,8
$*CH + O* \leftrightarrow *C + *OH$	89,3
$*C + *O \leftrightarrow *CO + *$	1076,4
$*CO + O* \leftrightarrow CO_{2(g)} + 2*$	532,2
$2 \times (*OH + *OH \leftrightarrow H_2O_{(g)} + *O + *)$	70,6

Tabela 3.4-Energia de dissociação da reação de cada etapa elementar envolvida na terceira sequência de etapas

ETAPAS ELEMENTARES	$D_{Re}(kJ\ mol^{-1})$
$2 \times (O_{2(g)} + 2* \leftrightarrow 2O*)$	498,4
$CH_{4(g)} + *OH \leftrightarrow *CH_3 + H_2O_{(g)}$	60,5
$*CH_3 + OH* \leftrightarrow *CH_2 + H_2O_{(g)} + *$	36,1
$*CH_2 + OH* \leftrightarrow *CH + H_2O_{(g)} + *$	75,4
$*CH + OH* \leftrightarrow *C + H_2O_{(g)} + *$	159,9
$*C + *OH \leftrightarrow *CO + *H$	648,2
$*CO + OH* \leftrightarrow CO_{2(g)} + *H + *$	104,0
$4 \times (H_2O + *O \leftrightarrow *OH + *OH)$	70,6
$2 \times (*H + *OH \leftrightarrow H_2O_{(g)} + 2*)$	498,8

Os valores referentes à energia de dissociação da reação(D_{Re}) apresentados nas Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 foram obtidos através de valores tabelados[CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 1998] para as entalpias de formação das espécies envolvidas em cada uma das etapas elementares em análise, sendo os cálculos mostrados no Apêndice 3.2.

Quando o formalismo BOC-MP está sendo utilizado, uma observação válida para os valores da energia de dissociação da reação, é que estes não devem assumir valores negativos. Quando isto acontecer para as etapas elementares em análise, a reação deverá ser considerada na direção contrária(Apêndice 3.2).

3.3.1.Entalpia de adsorção

Abaixo são apresentados os modelos desenvolvidos através do formalismo BOC-MP para a entalpia de adsorção das espécies mostradas na Tabela 3.1, que foram classificadas de acordo com a força de adsorção.

3.3.1.1.Adsorção forte

De acordo com a equação 7, obtém-se:

$$Q_{CO} = \frac{Q_C^2}{(Q_C + D_{CO})} \quad (20)$$

$$Q_{CH} = \frac{Q_C^2}{(Q_C + D_{CH})} \quad (21)$$

$$Q_{CH_2} = \frac{Q_C^2}{(Q_C + D_{CH_2})} \quad (22)$$

3.3.1.2.Adsorção fraca

De acordo com a equação 6, obtém-se:

$$Q_{CH_4} = \frac{Q_{0C}^2}{\left(\frac{Q_{0C}}{n} + D_{CH_4} \right)} \quad (23)$$

$$Q_{H_2O} = \frac{Q_{00}^2}{\left(\frac{Q_{00}}{n} + D_{H_2O} \right)} \quad (24)$$

3.3.1.3.Adsorção intermediária

De acordo com a equação 8, obtém-se:

$$Q_{CH_3} = \frac{1}{2} \left(\frac{Q_{0C}^2}{\left(\frac{Q_{0C}}{n} + D_{CH_3} \right)} + \frac{Q_C^2}{(Q_C + D_{CH_3})} \right) \quad (25)$$

$$Q_{OH} = \frac{1}{2} \left(\frac{Q_{00}^2}{\left(\frac{Q_{00}}{n} + D_{OH} \right)} + \frac{Q_O^2}{(Q_O + D_{OH})} \right) \quad (26)$$

3.3.1.4.Adsorção bidentada

De acordo com a equação 12, obtém-se:

$$Q_{CO_2} = \frac{9}{2} \frac{Q_{0C}^2}{(3Q_{0C} + 8D_{CO_2})} \quad (27)$$

$$Q_{O_2} = \frac{9}{2} \frac{Q_{00}^2}{(3Q_{00} + 8D_{O_2})} \quad (28)$$

A entalpia de adsorção do metal com o carbono(Q_c), relaciona-se com a constante de Morse da seguinte forma:

$$Q_c = Q_{oc} \left(2 - \frac{1}{n} \right) \quad (29)$$

De maneira análoga, a entalpia de adsorção do metal com o oxigênio(Q_o) será relacionada com a constante de Morse através da equação:

$$Q_o = Q_{oo} \left(2 - \frac{1}{n} \right) \quad (30)$$

Como o objetivo é relacionar a energia de ativação com a entalpia de adsorção do carbono, nas etapas que apresentam entalpia de adsorção do oxigênio é necessário considerar uma relação que seja função da entalpia de adsorção do carbono. Logo, de acordo com os valores experimentais apresentados por Shustorovich(1990), tem-se as seguintes relações:

$$Q_o = 1,613 Q_H \quad (31)$$

Sabe-se que experimentalmente[SHUSTOROVICH,1990] a entalpia de adsorção do hidrogênio aproxima-se muito da entalpia de adsorção do monóxido de carbono, logo:

$$Q_H = Q_{co} \quad (32)$$

3.3.2.Energia de ativação

As expressões utilizadas para a avaliação da energia de ativação das sequências de etapas elementares propostas estão apresentadas no Apêndice 1.

Por exemplo, para a etapa(1.2)(segunda etapa da primeira sequência), tem-se:



a energia de ativação dada pelo formalismo BOC-MP é:

$$E = \frac{1}{2} \left(D_{\text{Re}} - Q_{\text{CH}_4} - Q_{\text{CH}_3} - Q_{\text{H}} + \frac{Q_{\text{CH}_3} Q_{\text{H}}}{Q_{\text{CH}_3} + Q_{\text{H}}} \right) \quad (33)$$

combinando os modelos de energia de ativação com os modelos das entalpias de adsorção para a reação(1.2), obtém-se:

$$E = \frac{1}{2} \left(D_{\text{Re}} - \frac{Q_{0\text{C}}^2}{\left(\frac{Q_{0\text{C}}}{n} + D_{\text{CH}_4} \right)} - \frac{1}{2} \left(\frac{Q_{0\text{C}}^2}{\left(\frac{Q_{0\text{C}}}{n} + D_{\text{CH}_3} \right)} + \frac{Q_{\text{C}}^2}{(Q_{\text{C}} + D_{\text{CH}_3})} \right) - \frac{Q_{\text{C}}^2}{(Q_{\text{C}} + D_{\text{CO}})} + \right. \\ \left. \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{Q_{0\text{C}}^2}{\left(\frac{Q_{0\text{C}}}{n} + D_{\text{CH}_3} \right)} + \frac{Q_{\text{C}}^2}{(Q_{\text{C}} + D_{\text{CH}_3})} \right) \frac{Q_{\text{C}}^2}{(Q_{\text{C}} + D_{\text{CO}})}}{\frac{1}{2} \left(\frac{Q_{0\text{C}}^2}{\left(\frac{Q_{0\text{C}}}{n} + D_{\text{CH}_3} \right)} + \frac{Q_{\text{C}}^2}{(Q_{\text{C}} + D_{\text{CH}_3})} \right) + \frac{Q_{\text{C}}^2}{(Q_{\text{C}} + D_{\text{CO}})}} \right) \quad (34)$$

os valores das energias de dissociação envolvidas na expressão(34) são os seguintes:

$$D_{\text{Re}}=438,3 \text{ kJ mol}^{-1} \quad D_{\text{CH}_3}=1225 \text{ kJ mol}^{-1} \quad D_{\text{CH}_4}=1663,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

As expressões que relacionam a energia de ativação com a entalpia de adsorção das espécies envolvidas nas etapas elementares de cada sequência serão analisadas separadamente, o que está mostrado no Capítulo 4.

A Tabela 3.5 apresenta a entalpia de adsorção do carbono sobre algumas superfícies metálicas vazias de acordo com dois autores.

Tabela 3.5-Entalpia de adsorção do carbono em algumas superfícies metálicas vazias

CATALISADOR	$Q_c(\text{kJ mol}^{-1})$	REFERÊNCIA
Ag(111)	500	Shustorovich,1990
Cu(110)	502	Shustorovich,1990
Ru(001)	635	Vannice,1977
Pt(111)	630	Shustorovich,1990
Pt(111)	650	Vannice,1977
Pd(111)	670	Shustorovich,1990
Pd(111)	692	Vannice,1977
Rh(folha)	687	Vannice,1977
Ir(111)	705	Vannice,1977
Ni(111)	716	Shustorovich,1990
W(110)	837	Vannice,1977
Fe(110)	837	Shustorovich,1990

Os valores apresentados na Tabela 3.5 são estimativas feitas pelos dois autores em relação aos dados experimentais. De acordo com a literatura, o Ni(111) é o único metal que apresenta entalpia de adsorção obtida experimentalmente.

3.4. Condições operacionais

A partir de valores tabelados para a entalpia de adsorção do carbono com a superfície metálica (Tabela 3.5), estipulou-se uma faixa de estudo que compreende uma entalpia entre 0 e 1200 kJ mol⁻¹. Essa estimativa compreende todos os metais existentes e que sejam relevantes para a reação catalítica de oxidação total do metano.

A temperatura utilizada para a análise cinética foi baseada no valor utilizado nos experimentos de SANTOS (2003), que é de 550 K. Tomou-se o número de coordenação igual a 3, sendo que para a entalpia de adsorção do monóxido de carbono, o valor admitido foi 1 [SHUSTOROVICH, 1998].

Para as pressões parciais (Apêndice 3.1), os valores utilizados foram referentes a uma conversão de 3% de metano, sendo:

$$P_{\text{CH}_4} = 2,63 \times 10^{17} \text{ moléculas CH}_4 / \text{cm}^3$$

$$P_{\text{O}_2} = 2,63 \times 10^{18} \text{ moléculas O}_2 / \text{cm}^3$$

$$P_{\text{CO}_2} = 7,89 \times 10^{15} \text{ moléculas CO}_2 / \text{cm}^3$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,58 \times 10^{16} \text{ moléculas H}_2\text{O} / \text{cm}^3$$

3.5. Análise cinética

Com a análise da energia de ativação é possível avaliar se a troca de um catalisador favorece uma determinada etapa, sendo isto observado através da diminuição da energia de ativação.

Entretanto, a maneira como estas avaliações são realizadas não fornece conclusões em relação às etapas elementares que devem ser seguidas em cada sequência, no caso da substituição de um catalisador por outro que tenha entalpia de adsorção metal-carbono diferente.

Por isso, a avaliação de cada sequência para um intervalo de Q_c é necessária, para que assim seja possível determinar a cinética da reação.

Assim, deve-se analisar o intervalo de Q_c , para cada sequência, onde encontram-se os maiores valores da taxa de reação, pois as reações são favorecidas à medida que possuem taxa de reação máxima.

3.5.1. Metodologia utilizada

Para a análise cinética das sequências propostas utilizou-se a metodologia desenvolvida por Boudart(1968), que consistiu na aproximação do estado estacionário.

O objetivo da análise cinética de cada sequência de etapas elementares, é determinar o grau de cobertura de cada espécie sobre o catalisador, e também a taxa de reação de cada sequência proposta.

Como apresentado em itens anteriores, sabe-se que as possíveis sequências de etapas elementares são aquelas onde a reação de oxidação total do metano ocorre através de sítios vazios(*) ou cobertos por *O, *OH, *CH₃, *CH₂, *CH, *C, *CO ou *H.

Em nosso estudo estamos analisando três possíveis sequências de etapas elementares, segundo as quais a reação de oxidação total do metano possa ocorrer, as que consideram que os sítios estejam vazios, cobertos por $*O$ ou $*OH$.

As sequências apresentadas são todas paralelas (como mostrado nos itens 3.2.1, 3.2.2 e 3.2.3) e, portanto, a análise da importância de cada sequência pode ser realizada escrevendo a expressão da taxa para cada sequência (Apêndice 2), comparando seu valor com o valor da soma de todos os valores da taxa de reação. Aquela sequência que apresentar a maior taxa de reação é a sequência preferencial.

Assim, a taxa total de decomposição do metano é a soma das taxas da sua decomposição em cada sequência. Chamando de r_* a taxa da decomposição do metano para a sequência que considera que a reação ocorra através de sítios vazios, r_{*O} através de sítios cobertos por oxigênio e r_{*OH} através de sítios cobertos por OH, a taxa total será:

$$r_{CH_4} = r_* + r_{*O} + r_{*OH} \quad (35)$$

Comparando o valor da taxa de cada sequência com o valor da taxa total, obtém-se as seguintes relações:

$$\frac{r_*}{r_{CH_4}} = \frac{r_*}{r_* + r_{*O} + r_{*OH}} \quad (36)$$

$$\frac{r_{*O}}{r_{CH_4}} = \frac{r_{*O}}{r_* + r_{*O} + r_{*OH}} \quad (37)$$

$$\frac{r_{*OH}}{r_{CH_4}} = \frac{r_{*OH}}{r_* + r_{*O} + r_{*OH}} \quad (38)$$

A metodologia utilizada para a análise cinética consistiu na aproximação de estado estacionário:

$$(r_1-r_{n1})=(r_2-r_{n2})=(r_3-r_{n3})=(r_4-r_{n4})=\dots=r \quad (39)$$

onde:

r_i =taxa da etapa i na direção direta;

r_{ni} =taxa da etapa i na direção reversa;

A constante da taxa(k) de cada etapa elementar, é obtida através da relação de Arrhenius, onde:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (40)$$

Os fatores pré-exponenciais assumem valores de acordo com cada tipo de reação(Tabela 4.1), a energia de ativação é determinada através do formalismo teórico BOC-MP, como demonstrado nos itens anteriores. Deve-se salientar que fisicamente a energia de ativação não pode assumir valores negativos, sendo que quando os modelos do formalismo BOC-MP fornecem valores negativos, estes são substituídos por zero.

Considerou-se que o número de sítios ativos por unidade de área do catalisador([L]) era de 10^{15} , sendo este o valor máximo admitido para esta concentração. Sabe-se que [L] é a soma de todas as espécies adsorvidas envolvidas nas etapas elementares de cada sequência proposta.

Para a primeira e terceira sequências:

$$[L]=[*]+[*O]+[*CH_3]+[*CH_2]+[*CH]+[*C]+[*CO]+[*OH]+[*H] \quad (41)$$

Para a segunda sequência:

$$[L]=[*]+[*O]+[*CH_3]+[*CH_2]+[*CH]+[*C]+[*CO]+[*OH] \quad (42)$$

Para a avaliação da etapa elementar determinante de cada sequência proposta, deve-se analisar qual etapa elementar direta é a que apresenta o menor valor da taxa de reação, sendo esta a etapa determinante.

3.5.2.Utilização do FORTRAN®

Utilizando a metodologia descrita no item anterior, e utilizando as expressões das taxas apresentadas no Apêndice 2, obteve-se um sistema de equações não lineares, composto de n incógnitas e n equações, sendo as incógnitas as espécies envolvidas nas etapas elementares e as equações, as expressões das taxas de cada etapa.

Utilizou-se o método numérico de Newton-Raphson para a resolução dos sistemas de equações não-lineares obtidos para cada sequência proposta, utilizando como linguagem de programação o software FORTRAN®.

Em virtude do método de Newton-Raphson partir de valores iniciais, e estes interferirem consideravelmente na solução obtida, os resultados para o grau de cobertura das espécies e para a taxa de reação indicam prováveis tendências, e que estão de acordo com dados da literatura [FUJIMOTO,1998; SANTOS,2003].

Com o sistema de equações não-lineares montado, atribui-se diferentes valores iniciais para as coberturas da superfície de cada espécie e para a taxa de reação, com o intuito de obter somente valores positivos, tanto para o grau de cobertura das espécies, como para a taxa de reação. Fez-se isto para diferentes valores de Q_c .

Desta forma, obteve-se valores para o grau de cobertura das espécies e para a taxa de reação em função da superfície metálica.

Para a metodologia utilizada, sabe-se que o catalisador ótimo para uma reação é aquele cuja taxa de reação é a maior dentre todos os catalisadores analisados. Observou-se que o valor da taxa de reação é diferente para cada sequência de etapas elementares considerada, como está mostrado nos itens referentes à análise cinética das sequências propostas (4.2.1, 4.3.1 e 4.4.1).

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados e as discussões do comportamento da energia de ativação das diversas etapas envolvidas na reação de oxidação total do metano em função de Q_c . Relaciona-se, dessa forma, a energia de ativação de cada etapa com um catalisador, visto que cada valor de entalpia de adsorção metal-carbono corresponde a um metal diferente, conforme mostrado na Tabela 3.5.

O objetivo dessa análise é encontrar pontos de mínimo para a energia de ativação(E) em função de Q_c , de forma a determinar o catalisador ótimo para a reação em estudo.

4.1.Análise das sequências propostas

4.1.1.Utilização do MAPLE[®]

Utilizou-se o software matemático MAPLE[®] para estudar o comportamento dos modelos obtidos através do formalismo BOC-MP para os sistemas de reações em análise. Esse software é eficiente para o agrupamento e resolução de equações, sendo sua utilização ideal na obtenção dos resultados.

A partir da simulação computacional realizada com o MAPLE[®], obteve-se a relação da energia de ativação(E) em função de Q_c . Com estes perfis realizou-se a análise cinética referente a cada sequência de etapas elementares proposta.

4.2.Avaliação da primeira sequência

Os resultados obtidos para a primeira sequência de etapas elementares proposta são apresentados a seguir. Através desta análise, determinou-se dentre as etapas apresentadas no Capítulo 3(etapas 1.1 a 1.9) qual é a determinante. Além disso, com a análise cinética das etapas elementares pode-se obter a razão das taxas de reação das etapas envolvidas nesta sequência.

A Figura 4.1 apresenta as etapas de decomposição e formação das espécies envolvidas na primeira sequência de etapas, relacionando a variação da energia de ativação(E) em função das várias superfícies metálicas(Q_c).

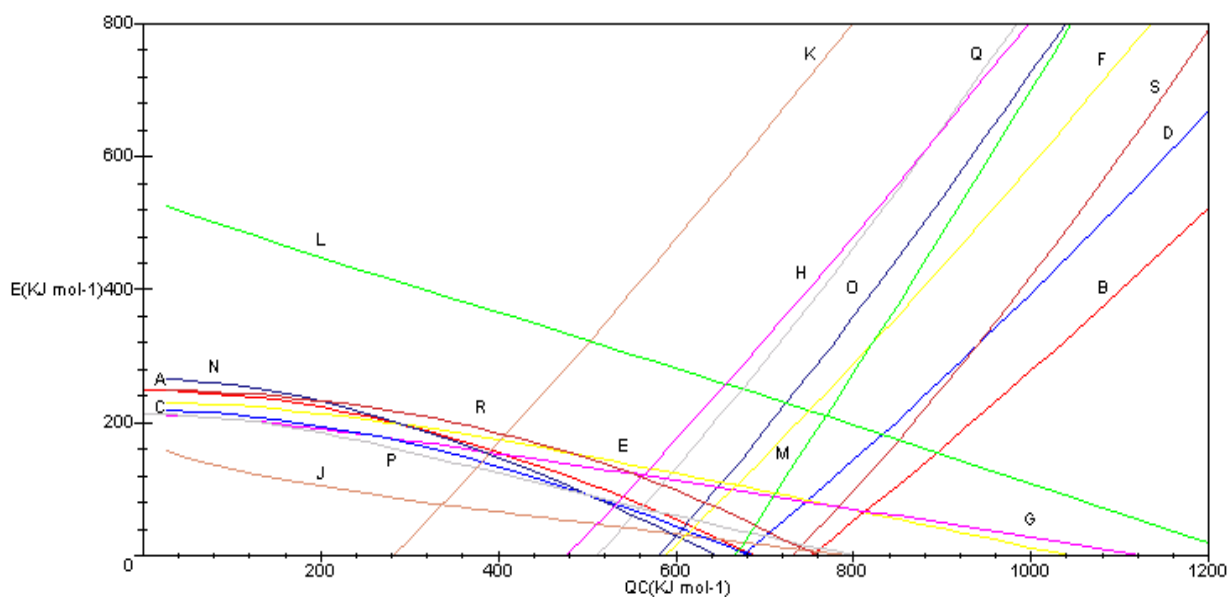
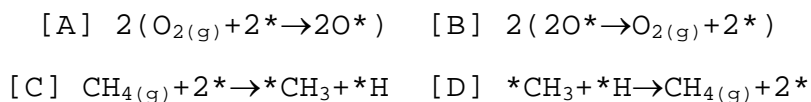
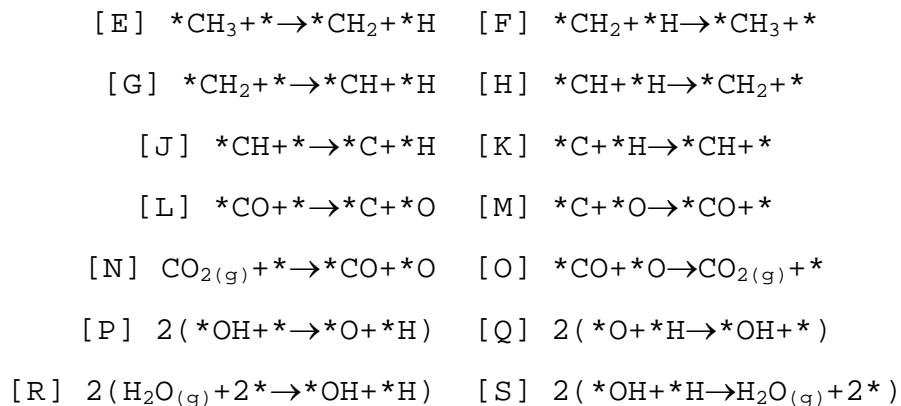


Figura 4.1-Etapas de formação e decomposição das espécies envolvidas na primeira sequência de etapas





A fim de determinar qual etapa(decomposição ou formação) será favorecida em cada etapa elementar da sequência em estudo, obteve-se gráficos que relacionam cada etapa separadamente, os quais estão apresentados a seguir.

A Figura 4.2 apresenta as etapas de formação e decomposição da espécie $\text{O}_{2(\text{g})}$. A energia de ativação da etapa de dissociação($\text{O}_{2(\text{g})} + 2* \rightarrow 2\text{O}*$) é menor do que a energia de ativação da etapa de formação($2\text{O}^* \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 2*$) para valores de Q_c maiores do que 750 kJ mol^{-1} . A etapa de formação($2\text{O}^* \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 2*$) será favorecida sobre a de decomposição quando Q_c for menor do que 690 kJ mol^{-1} . Para valores de Q_c compreendidos entre 690 e 750 kJ mol^{-1} , ambas as etapas têm energia de ativação igual a zero e o favorecimento de uma ou outra etapa dependerá da cobertura e da pressão parcial do oxigênio.

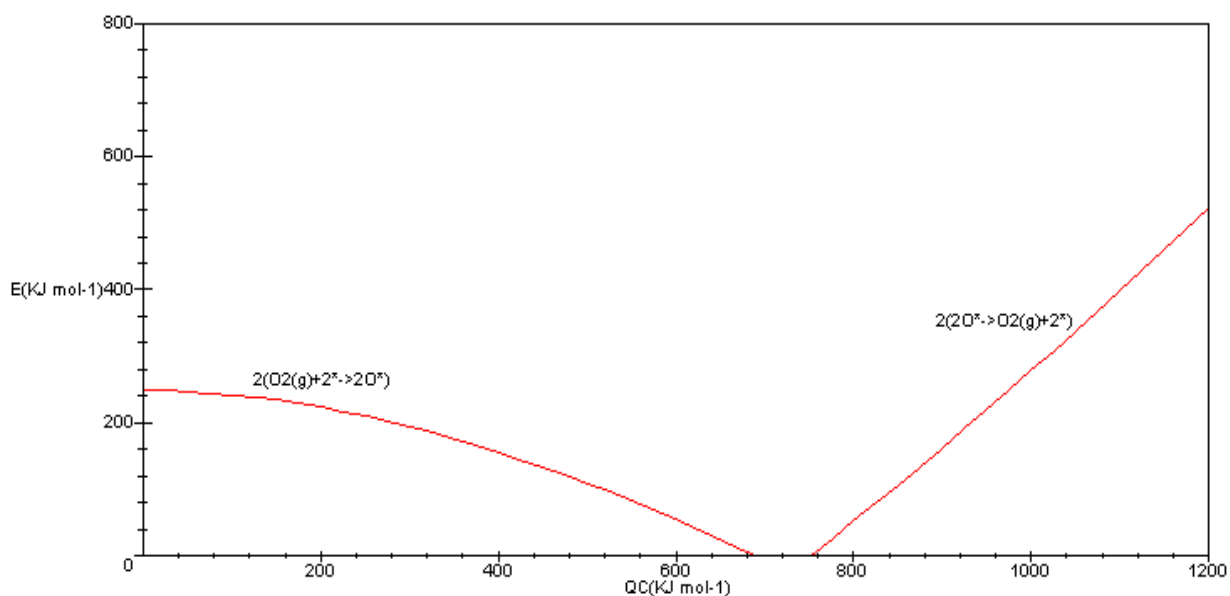
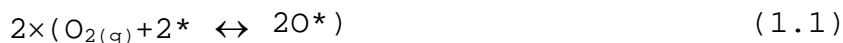


Figura 4.2-Etapas de formação e decomposição da espécie $O_{2(g)}$

Sabe-se que o fator pré-exponencial para a adsorção dissociativa de $O_{2(g)}$ ($O_{2(g)} + 2^* \rightarrow 2O^*$) é cerca de 10^6 vezes maior do que o fator pré-exponencial para a etapa de dessorção. Assim, a comparação entre as taxas dessas duas etapas será:



$$\frac{r_1}{r_{n1}} = \frac{A_1}{A_{n1}} \exp \left[- \left(\frac{E_1 - E_{n1}}{RT} \right) \right] \frac{P_{O_2} [^*]^2}{[^*O]^2}$$

onde os valores de A_1 e A_{n1} são respectivamente, 10^4 e 10^{-2} (Tabela 4.1) [BOUDART, 1984].

As taxas das duas etapas serão iguais quando:

$$\frac{P_{O_2} [^*]^2}{[^*O]^2} = 10^{-6} \exp \left[\left(\frac{E_1 - E_{n1}}{RT} \right) \right]$$

Tabela 4.1-Ordem de magnitude de fatores pré-exponenciais(A)

ETAPA	A
Dessorção bimolecular (Mecanismo Langmuir-Hinshelwood)	$10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Adsorção unimolecular e bimolecular (Mecanismo Eley-Rideal)	10^4 cm s^{-1}
Dessorção ou reação unimolecular	10^{13} s^{-1}

Da Figura 4.2, obteve-se os valores referentes à energia de ativação da reação de decomposição(E_1) e de formação(E_{n1}) da espécie $\text{O}_{2(g)}$ para quatro valores de Q_c , variando-os a cada 200 kJ mol^{-1} .

Tabela 4.2-Razão entre as espécies envolvidas nas etapas de decomposição(E_1) e formação(E_{n1}) da espécie $\text{O}_{2(g)}$

Q_c (kJ mol^{-1})	E_1 (kJ mol^{-1})	E_{n1} (kJ mol^{-1})	$\frac{P_{\text{O}_2}[*]^2}{[*\text{O}]^2}$	$\frac{[*]^2}{[*\text{O}]^2}$
200	223,42	0	$1,70 \times 10^{15}$	$6,49 \times 10^{-4}$
400	156,05	0	$6,75 \times 10^8$	$2,57 \times 10^{-10}$
600	54,94	0	$1,66 \times 10^{-1}$	$6,31 \times 10^{-20}$
800	0	51,73	$1,21 \times 10^{-11}$	$4,61 \times 10^{-30}$

Condições operacionais: $T=550 \text{ K}$ $P_{\text{O}_2} = 2,63 \times 10^{18} \text{ moléculas O}_2 / \text{cm}^3$

Assim, no equilíbrio ou próximo do equilíbrio, para as etapas de decomposição e formação da espécie $\text{O}_{2(g)}$, quanto maior o valor de Q_c menor será a fração de sítios vazios(*) na

superfície do catalisador. Ou seja, a superfície do catalisador tende a ser coberta por *O , à medida que Q_c aumenta (Tabela 4.2).

A mesma análise pode ser feita para as outras etapas elementares desta sequência.

As Figuras 4.3 à 4.6 apresentam a variação da energia de ativação das etapas de formação e decomposição das espécies $CH_{4(g)}$, *CH_3 , *CH_2 e *CH , respectivamente, em função de Q_c .

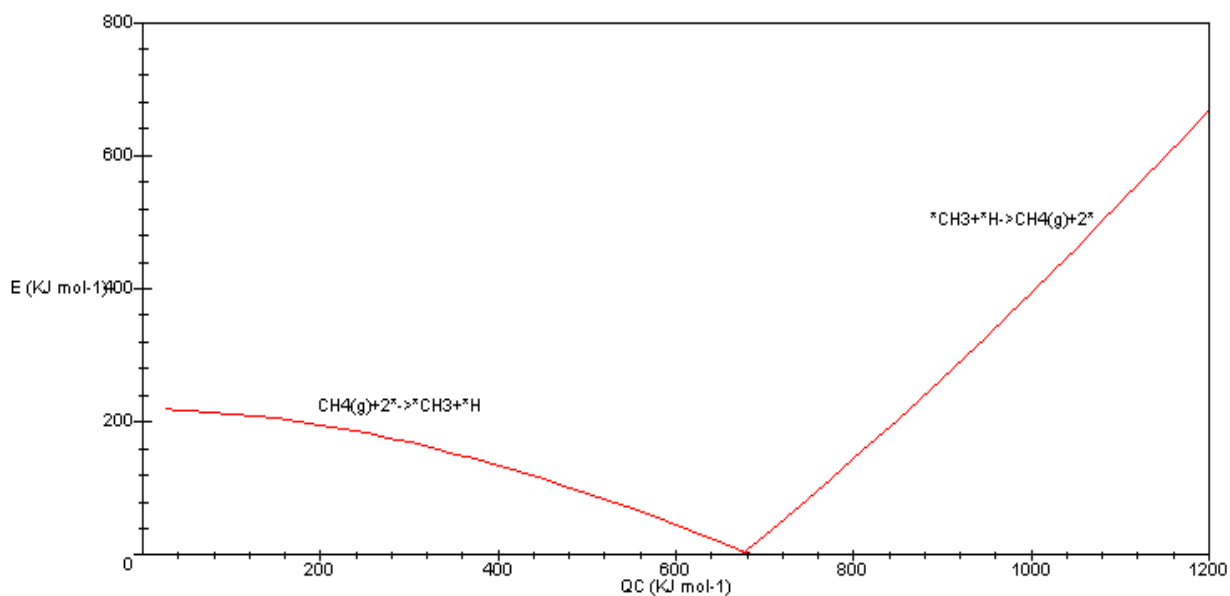


Figura 4.3-Etapas de formação e decomposição da espécie $CH_{4(g)}$

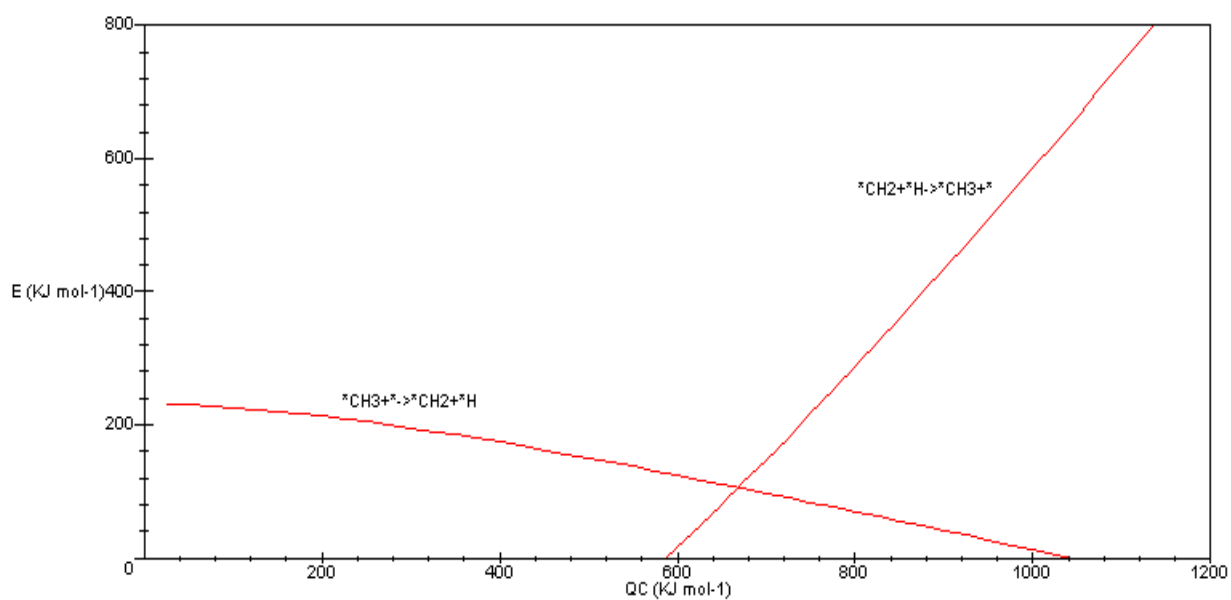


Figura 4.4-Etapas de formação e decomposição da espécie *CH_3

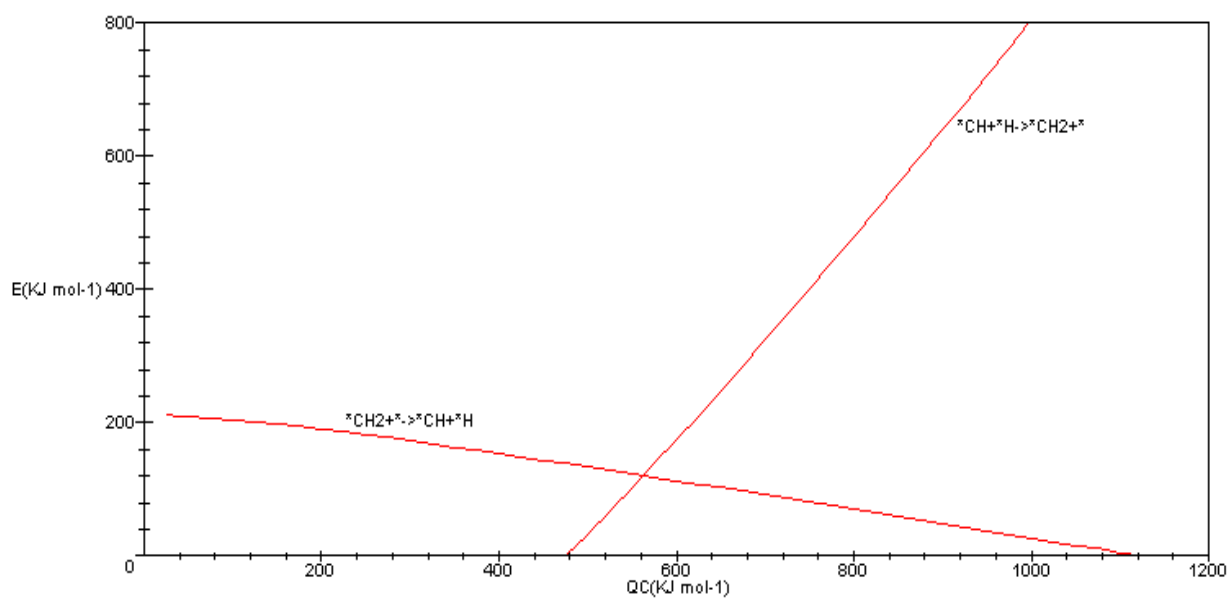


Figura 4.5-Etapas de formação e decomposição da espécie *CH_2

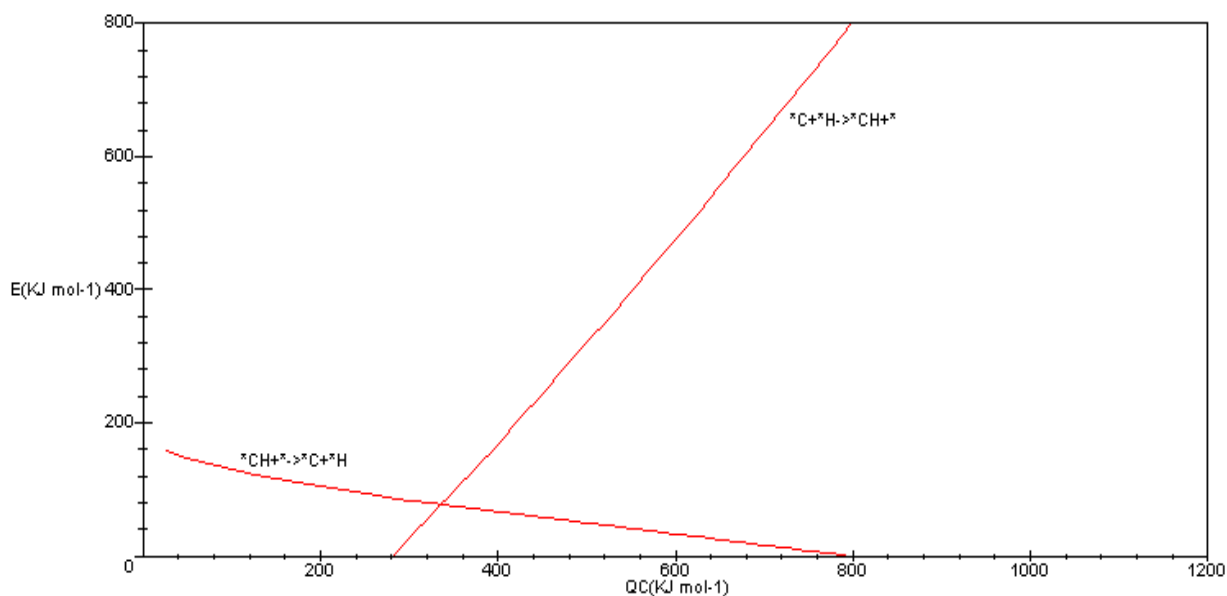


Figura 4.6-Etapas de formação e decomposição da espécie *CH

A Tabela 4.3 apresenta os valores da entalpia de adsorção do carbono que determina qual etapa (formação ou decomposição) será favorecida, ou seja, aquela que apresenta energia de ativação mínima.

Tabela 4.3-Entalpia de adsorção do carbono que determina qual etapa será favorecida para as etapas elementares 2, 3, 4 e 5 da primeira sequência

ETAPA ELEMENTAR	$E_{ni} < E_i$ (kJ mol ⁻¹)
$\text{CH}_4(\text{g}) + 2^* \rightarrow ^*\text{CH}_3 + ^*\text{H}$	$Q_c < 680 \text{ kJ mol}^{-1}$
$^*\text{CH}_3 + ^* \rightarrow ^*\text{CH}_2 + ^*\text{H}$	$Q_c < 670 \text{ kJ mol}^{-1}$
$^*\text{CH}_2 + ^* \rightarrow ^*\text{CH} + ^*\text{H}$	$Q_c < 560 \text{ kJ mol}^{-1}$
$^*\text{CH} + ^* \rightarrow ^*\text{C} + ^*\text{H}$	$Q_c < 340 \text{ kJ mol}^{-1}$

Por exemplo, no caso da adsorção dissociativa do $\text{CH}_{4(g)}$, para valores de Q_c menores do que 680 kJ mol^{-1} a energia de ativação da etapa de combinação das espécies $^*\text{CH}_3$ e $^*\text{H}$ ($^*\text{CH}_3 + ^*\text{H} \rightarrow \text{CH}_{4(g)} + 2^*$) é zero, ao passo que a energia de ativação da etapa de decomposição do metano ($\text{CH}_{4(g)} + 2^* \rightarrow ^*\text{CH}_3 + ^*\text{H}$) apresenta valores maiores do que zero. Logo, a etapa de formação do metano será favorecida para valores de Q_c menores do que 680 kJ mol^{-1} . A mesma análise pode ser feita para as outras etapas elementares apresentadas na Tabela 4.3.

A etapa de dissociação do metilidino (curva J) é a etapa com menor energia de ativação dentre aquelas que envolvem a formação de espécies do tipo CH_x . No caso de $\text{Ag}(111)$, $Q_c = 500 \text{ kJ mol}^{-1}$, as etapas com menor energia de ativação são as etapas associativas para formação do metano (curva D) e do radical metila (curva F). Para o $\text{Fe}(110)$, $Q_c = 837 \text{ kJ mol}^{-1}$, as etapas de decomposição do metano (curva C) e do metilidino (curva J) têm energia de ativação iguais a zero.

Vale ressaltar que estes valores de entalpia de adsorção do carbono, são os pontos onde ocorre a mudança da influência de uma etapa sobre outra, em valores muito próximos a esses pode-se dizer que há uma coexistência entre as etapas possíveis e, à medida que há um distanciamento desses valores essas afirmações tornam-se mais evidentes.

De uma maneira geral, a energia de ativação das etapas de decomposição de espécies CH_x adsorvidas diminui à medida que Q_c aumenta, e a energia de ativação da sua reversa (combinação das espécies) aumenta à medida que Q_c aumenta (Figura 4.1).

Sabe-se que o ferro não é um catalisador para a reação em estudo, uma vez que carbetos ou carbono grafítico podem ser formados sobre esta superfície, tornando-o um catalisador ineficiente[SHUSTOROVICH,1991]. Entretanto, não é apenas a energia de ativação que afeta a taxa de uma dada etapa elementar: o fator pré-exponencial e as concentrações das espécies adsorvidas também influenciam neste valor, como mostrado nas tabelas anteriores. Assim, a análise completa de qual etapa elementar é a etapa determinante da taxa e qual sequência de etapas deve ocorrer sobre uma determinada superfície, deve considerar essas três grandezas. No entanto, a análise da variação da energia de ativação das várias etapas permite uma análise dos principais catalisadores ou faixas de valores de Q_c onde determinada sequência de etapas é favorecida.

A Tabela 4.4 apresenta a razão entre as espécies envolvidas nas etapas de formação e decomposição das etapas elementares 1.2, 1.3, 1.4 e 1.5.

Tabela 4.4-Razão entre as espécies envolvidas nas etapas elementares 2, 3, 4 e 5 da primeira sequência

	ETAPA 1.2	ETAPA 1.3	ETAPA 1.4	ETAPA 1.5
Q_c	$\frac{[*]^2}{[*CH_3][*H]}$	$\frac{[*CH_3][*]}{[*CH_2][*H]}$	$\frac{[*CH_2][*]}{[*CH][*H]}$	$\frac{[*CH][*]}{[*C][*H]}$
(kJ mol ⁻¹)				
200	$1,41 \times 10^{-5}$	$2,03 \times 10^{20}$	$1,32 \times 10^{18}$	$8,34 \times 10^{-9}$
400	$2,20 \times 10^{-11}$	$3,66 \times 10^{16}$	$4,51 \times 10^{14}$	$1,49 \times 10^{-10}$
600	$8,17 \times 10^{-20}$	$1,92 \times 10^{10}$	$1,49 \times 10^{-6}$	$8,14 \times 10^{-43}$
800	$7,87 \times 10^{-38}$	$1,76 \times 10^{-21}$	$1,45 \times 10^{-39}$	$5,83 \times 10^{-77}$

Condições operacionais: T=550K $P_{CH_4} = 2,63 \times 10^{17}$ moléculas CH₄ / cm³

Para as etapas de decomposição e formação do metano(etapa 1.2) no equilíbrio ou próximo ao equilíbrio, conclui-se que quanto maior o valor de Q_c menor será a fração de sítios vazios(*) na superfície do catalisador.

Essa constatação está de acordo com dados experimentais de formação de carbetos. Por exemplo, Fe($Q_c=837 \text{ kJ mol}^{-1}$) e W($Q_c=837 \text{ kJ mol}^{-1}$) têm grande tendência de formar carbetos ao serem expostos ao $\text{CH}_{4(g)}$ e em geral não são utilizados como catalisadores em reações que envolvem hidrocarbonetos, pois a sua superfície tende a ser coberta por carbono.

O comportamento das etapas 1.3, 1.4 e 1.5 é semelhante à anterior, ou seja, quanto maior o valor de Q_c mais favorecida é a etapa de decomposição. Ao contrário, quanto menor Q_c mais favorecida é a associação das espécies envolvidas em cada etapa.

As Figuras 4.7 à 4.10 apresentam as etapas de formação e decomposição das espécies $^*\text{CO}$, $\text{CO}_{2(g)}$, $^*\text{OH}$ e $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, respectivamente.

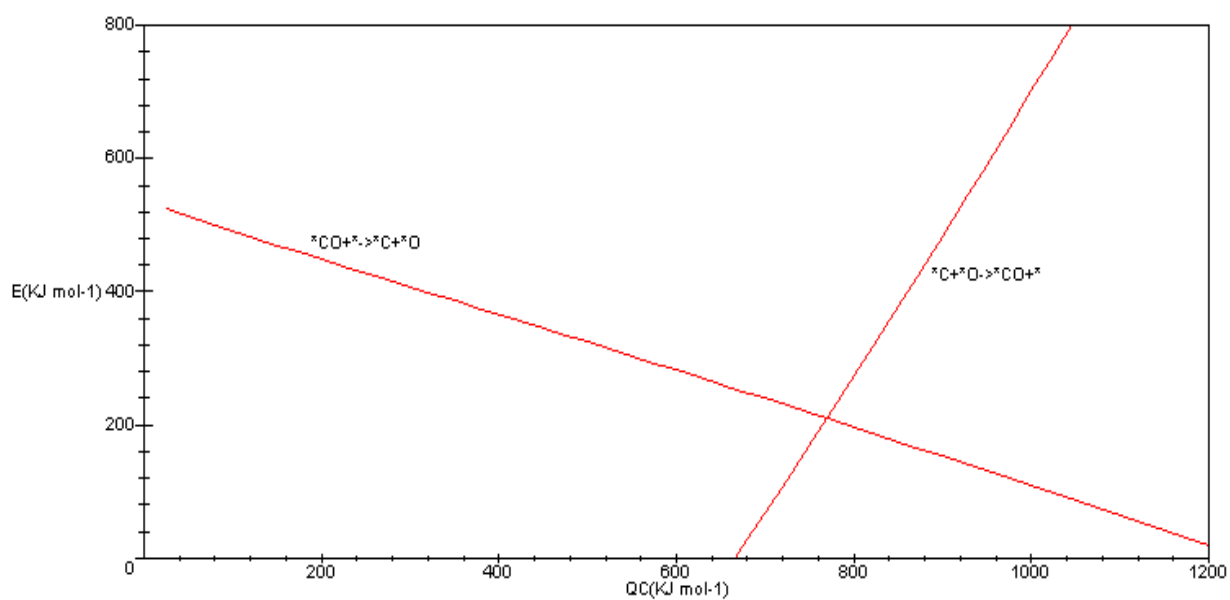


Figura 4.7-Etapas de formação e decomposição da espécie $*CO$

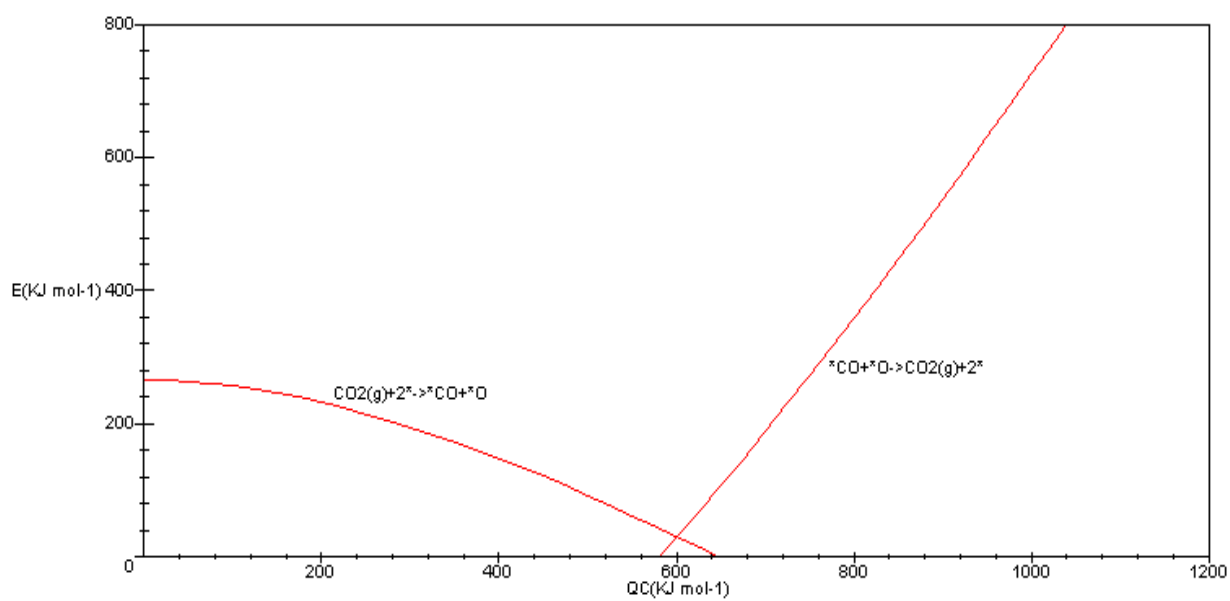


Figura 4.8-Etapas de formação e decomposição da espécie $CO_{2(g)}$

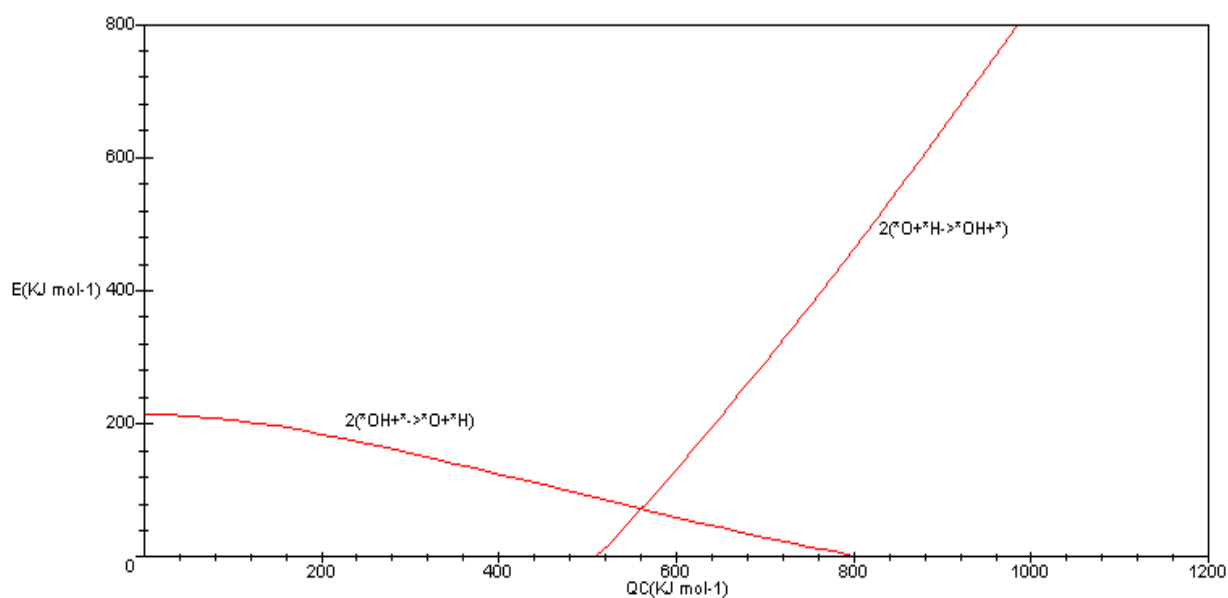


Figura 4.9-Etapas de formação e decomposição da espécie *OH

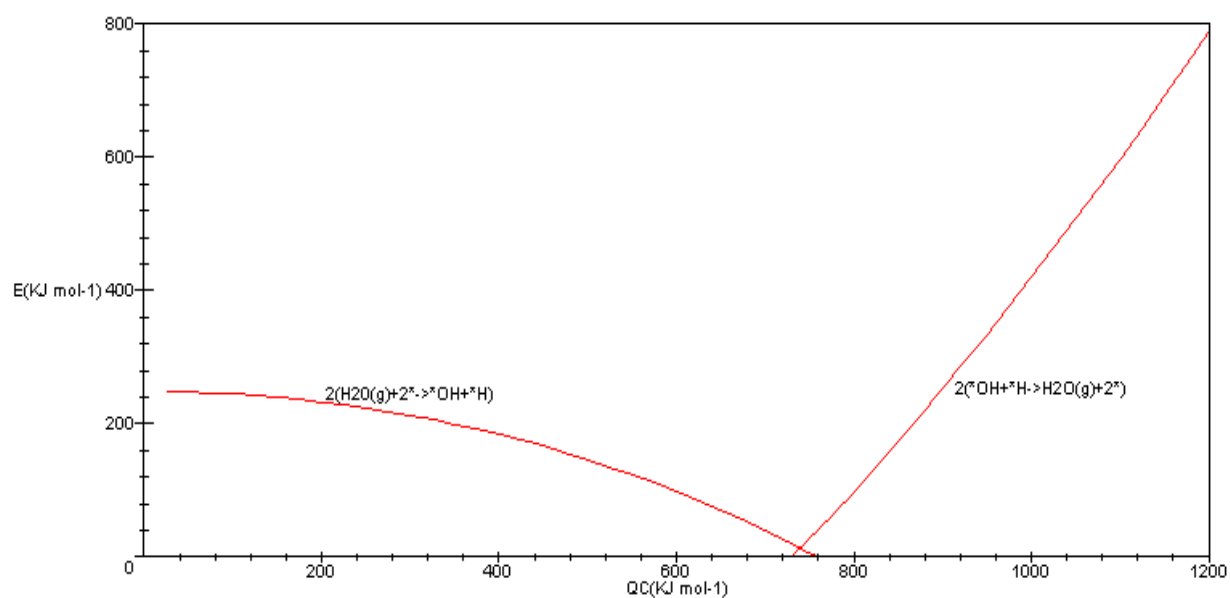


Figura 4.10-Etapas de formação e decomposição da espécie
 $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$

A Tabela 4.5 apresenta os valores da entalpia de adsorção do carbono que determina qual etapa(formação ou decomposição) será favorecida para as etapas elementares analisadas.

Tabela 4.5-Entalpia de adsorção do carbono que determina qual etapa será favorecida para as etapas elementares 6, 7, 8 e 9 da primeira sequência

ETAPA ELEMENTAR	$E_{ni} < E_i (\text{kJ mol}^{-1})$
$*CO+* \rightarrow *C+*O$	$Q_c < 770 \text{ kJ mol}^{-1}$
$CO_{2(g)}+2* \rightarrow *CO+O*$	$Q_c < 600 \text{ kJ mol}^{-1}$
$2 \times (*OH+* \rightarrow *O+*H)$	$Q_c < 560 \text{ kJ mol}^{-1}$
$2 \times (H_2O_{(g)}+2* \rightarrow *OH+*H)$	$Q_c < 740 \text{ kJ mol}^{-1}$

Por exemplo, para as etapas de formação e decomposição da espécie $*CO$ (monóxido de carbono adsorvido), a etapa na direção direta($*CO+* \rightarrow *C+*O$) será predominante para valores maiores do que $Q_c=770 \text{ kJ mol}^{-1}$ uma vez que apresenta menor valor de energia de ativação(E). A etapa na direção reversa ($*C+*O \rightarrow *CO+*$) será favorecida somente quando Q_c for menor do que este valor. A mesma análise pode ser feita para as outras etapas elementares apresentadas na Tabela 4.5.

A Tabela 4.6 apresenta a razão entre as espécies envolvidas nas etapas de formação e decomposição das etapas elementares 1.6, 1.7, 1.8 e 1.9.

Tabela 4.6-Razão entre as espécies envolvidas nas etapas elementares 6, 7, 8 e 9 da primeira sequência

	ETAPA 1.6	ETAPA 1.7	ETAPA 1.8	ETAPA 1.9
Q_c (kJ mol ⁻¹)	$\frac{[*C][*O]}{[*CO][*]}$	$\frac{[*CO][*O]}{[*]^2}$	$\frac{[*O][*H]}{[*OH][*]}$	$\frac{[*OH][*H]}{[*]^2}$
200	$2,25 \times 10^{-43}$	$5,94 \times 10^{-1}$	$2,81 \times 10^{-18}$	$1,13 \times 10^{-6}$
400	$1,73 \times 10^{-35}$	$6,18 \times 10^7$	$1,45 \times 10^{-12}$	$1,23 \times 10^5$
600	$1,53 \times 10^{-27}$	$5,07 \times 10^{15}$	$8,07 \times 10^6$	$6,75 \times 10^{12}$
800	$2,13 \times 10^7$	$1,03 \times 10^{56}$	$6,93 \times 10^{43}$	$3,38 \times 10^{31}$

Condições operacionais: T=550 K $P_{H_2O} = 1,58 \times 10^{16}$ moléculas H₂O / cm³

$P_{CO_2} = 7,89 \times 10^{15}$ moléculas CO₂ / cm³

No equilíbrio ou próximo ao equilíbrio, para as etapas 1.6, 1.7, 1.8 e 1.9 quanto maior o valor de Q_c menor será a fração de sítios vazios(*) na superfície do catalisador, e conseqüentemente maior será a fração do catalisador coberta pelas espécies envolvidas na reação associativa de cada etapa(Tabela 4.6).

A análise cinética da reação de oxidação total do metano para esta sequência está apresentada a seguir. Esta análise, mostra a taxa de reação obtida para esta sequência, e também qual etapa elementar é a determinante dentre todas as analisadas.

4.2.1. Análise cinética para a primeira sequência

Para a análise cinética desta sequência, obteve-se dez equações não-lineares e dez incógnitas, sendo as nove primeiras equações dadas através da diferença entre as taxas da reação direta e reversa de cada etapa elementar (Apêndice 2.1), e a décima fornecida através da relação 41.

A Tabela 4.7 mostra os resultados que foram obtidos através da metodologia apresentada nos itens 3.5.1 e 3.5.2.

Tabela 4.7-Resultados obtidos através do método de Newton-Raphson para a primeira sequência

GRAU DE COBERTURA DAS ESPÉCIES	TAXA DAS ETAPAS ELEMENTARES DIRETAS
$[*] = 1 \times 10^{-7}$	$r_1 = 1 \times 10^{-8}$
$[*O] = 1 \times 10^4$	$r_2 = 1 \times 10^{-2}$
$[*CH] = 1 \times 10^{13}$	$r_3 = 1 \times 10^{-20}$
$[*CH_2] = 1 \times 10^6$	$r_4 = 1 \times 10^{-28}$
$[*CH_3] = 1 \times 10^{14}$	$r_5 = 1 \times 10^{-13}$
$[*C] = 1 \times 10^{14}$	$r_6 = 1 \times 10^{-22}$
$[*OH] = 1 \times 10^{11}$	$r_7 = 1 \times 10^{-11}$
$[*CO] = 1 \times 10^2$	$r_8 = 1 \times 10^{-16}$
$[*H] = 1 \times 10^1$	$r_9 = 1 \times 10^{-9}$
$r = 1 \times 10^{-21}$	

Para os valores iniciais atribuídos às espécies envolvidas e para a taxa de reação das etapas elementares, obteve-se soluções para diferentes valores de Q_c , sendo a

maior taxa de reação(r) encontrada para $Q_c=670 \text{ kJ mol}^{-1}$, que corresponde ao paládio. Isto está de acordo com a literatura, uma vez que o paládio é um metal eficiente para a reação de oxidação total do metano[LI,1994].

Para $Q_c=670 \text{ kJ mol}^{-1}$, as prováveis espécies adsorvidas no catalisador são $[*C]$, $[*CH]$ e $[*CH_3]$, como mostra a Tabela 4.7.

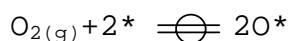
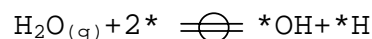
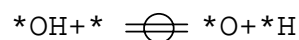
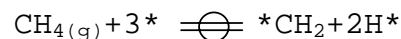
Dentre todas as etapas elementares diretas, a etapa com menor taxa de reação, ou seja a etapa determinante para esta sequência, é a etapa 1.4 que é a decomposição do $*CH_2$ ($*CH_2+* \rightarrow *CH+*H$), o que está de acordo com a proposta feita por Fujimoto(1998).

Dentre os resultados obtidos, a maior taxa de giro(TOR) encontrada foi em torno de $1 \times 10^{-21} \text{ s}^{-1}$, o que de acordo com a equação apresentada no Apêndice 2 fornece uma taxa de reação de $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Sabe-se que fisicamente as taxas das etapas elementares diretas não podem ter valores menores do que a taxa de reação determinada para a sequência de etapas elementares. Analisando a Tabela 4.7, percebe-se que algumas etapas elementares apresentam valores da taxa menores do que a taxa de reação. Isto pode estar associado à diferença entre as ordens de grandeza do grau de cobertura(1×10^{13} ou 1×10^{14}) e da taxa de reação(1×10^{-21}) determinados numericamente e à precisão com que o computador realiza os cálculos numéricos.

4.2.2.Determinação da taxa de reação

Para que a taxa de reação da etapa elementar determinante da reação seja determinada, todas relações de equilíbrio envolvidas devem ser escritas, obtendo-se:



As constantes de equilíbrio para estas reações serão:

$$K = \frac{[* \text{CH}_2] [* \text{H}]^2}{P_{\text{CH}_4} [*]^3} \quad (43)$$

$$K_{\text{OH}} = \frac{[* \text{O}] [* \text{H}]}{[* \text{OH}] [*]} \quad (44)$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[* \text{OH}] [* \text{H}]}{P_{\text{H}_2\text{O}} [*]^2} \quad (45)$$

$$K_{\text{O}} = \frac{[* \text{O}]^2}{P_{\text{O}_2} [*]^2} \quad (46)$$

Como apresentado anteriormente, a etapa determinante desta sequência é a dissociação do $* \text{CH}_2$, onde:



cuja expressão da taxa de reação possui a forma:

$$r = k_4 [\text{CH}_2] [*] \quad (47)$$

Substituindo as relações de equilíbrio das equações 43 à 46 na relação 47, a expressão da taxa obtida tem a seguinte forma:

$$r = k_4 K^i \frac{P_{\text{CH}_4} (P_{\text{O}_2})^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} [*]^2 \quad (48)$$

Como a superfície do catalisador está coberta preferencialmente por $[*C]$, $[*CH]$ e $[*CH_3]$, o balanço dos sítios envolvidos nesta sequência será:

$$[L] = [*] + [*CH_2] + [*C] + [*CH] + [*CH_3] \quad (49)$$

Substituindo a relação 49 na 48, a expressão da taxa de reação será:

$$r = \frac{K^v P_{CH_4} (P_{O_2})^{1/2} (P_{H_2O})^3}{\left((P_{H_2O})^2 + K^i P_{CH_4} (P_{O_2})^{1/2} P_{H_2O} + K^{ii} P_{CH_4} (P_{O_2})^{1/4} (P_{H_2O})^{3/2} + K^{iii} P_{CH_4} (P_{O_2})^{3/4} (P_{H_2O})^{1/2} + K^{iv} P_{CH_4} P_{O_2} \right)^2} \quad (50)$$

onde:

$$K^i = \frac{K(K_O)^{1/2}}{K_{OH} K_{H_2O}} \quad (51)$$

$$K^{ii} = K_{CH_3} \left(\frac{(K_O)^{1/2}}{K_{OH} K_{H_2O}} \right)^{1/2} \quad (52)$$

$$K^{iii} = K_{CH} K^i \left(\frac{(K_O)^{1/2}}{K_{OH} K_{H_2O}} \right)^{1/2} \quad (53)$$

$$K^{iv} = K_C K^{iii} \left(\frac{(K_O)^{1/2}}{K_{OH} K_{H_2O}} \right)^{1/2} \quad (54)$$

$$K^v = k_4 K^i L^2 \quad (55)$$

$$K^{vi} = \left(\frac{K_{H_2O} (K_O)^{1/2}}{K_{OH}} \right)^{1/2} \quad (56)$$

Analisando o denominador da relação 50, pode-se concluir que:

1. quando o termo $(P_{H_2O})^2$, que corresponde aos sítios vazios $[*]$, for muito maior do que a soma dos outros, a expressão da taxa fica da seguinte forma:

$$r = K \frac{P_{CH_4} (P_{O_2})^{1/2}}{P_{H_2O}} \quad (57)$$

2. quando o termo $K^i P_{CH_4} (P_{O_2})^{1/2} P_{H_2O}$, que corresponde à $[*CH_2]$, for muito maior do que a soma dos outros, a expressão da taxa torna-se:

$$r = K \frac{P_{H_2O}}{P_{CH_4} (P_{O_2})^{1/2}} \quad (58)$$

3. quando o termo $K^{ii} P_{CH_4} (P_{O_2})^{1/4} (P_{H_2O})^{3/2}$, que corresponde à $[*CH_3]$, for muito maior do que a soma dos outros, a expressão da taxa de reação tem a seguinte forma:

$$r = K \frac{1}{P_{CH_4}} \quad (59)$$

4. quando o termo $K^{iii} P_{CH_4} (P_{O_2})^{3/4} (P_{H_2O})^{1/2}$, que corresponde à $[*CH]$, for muito maior do que a soma dos outros termos, a expressão da taxa de reação torna-se:

$$r = K \frac{(P_{H_2O})^2}{P_{CH_4} P_{O_2}} \quad (60)$$

5. quando o termo $K^{iv} P_{CH_4} P_{O_2}$, que corresponde à $[*C]$, for muito maior do que a soma dos outros termos, a expressão da taxa fica da seguinte forma:

$$r = K \frac{(P_{H_2O})^3}{P_{CH_4} (P_{O_2})^{3/2}} \quad (61)$$

As constantes K que aparecem nas equações 57 à 61 foram obtidas através das relações de equilíbrio (equações 51 à 56) e das constantes cinéticas envolvidas em cada etapa elementar em análise.

O objetivo agora é analisar as equações 57 à 61, verificando se há concordância da ordem de reação obtida através do estudo teórico com a obtida experimentalmente.

De acordo com os resultados dos experimentos desenvolvidos por Santos(2003), a ordem de reação independe da pressão de O₂, é 1 em relação ao CH₄, -1 para a H₂O e -0,7 ou -2,1 para o CO₂, dependendo da concentração desse gás.

Através da análise teórica desenvolvida neste trabalho, mesmo apresentando altos valores para o grau de cobertura, as espécies [*C], [*CH] e [*CH₃] não interferem na taxa de reação desta sequência. No caso da espécie [*CH₂], mesmo fazendo parte da etapa determinante ela não influencia na taxa, como mostra a expressão 58.

Uma proposta feita por Fujimoto(1998), considera que o intermediário mais abundante da reação é a espécie [*OH]. Experimentalmente Fujimoto(1998) determinou que a ordem de reação é 1 em relação ao metano e -1 para a água, não havendo dependência em relação à pressão de oxigênio a de dióxido de carbono.

A taxa de reação torna-se:

$$r = K^v \frac{P_{CH_4} (P_{O_2})^{1/2}}{P_{H_2O} \left(1 + K^{vi} (P_{O_2})^{1/4} (P_{H_2O})^{1/2} \right)^2} \quad (62)$$

Analisando o denominador da relação 62, conclui-se que:

1. quando o termo 1, que corresponde aos sítios vazios [*], for muito maior do que o outro, a expressão da taxa fica da seguinte forma:

$$r = K \frac{P_{CH_4} (P_{O_2})^{1/2}}{P_{H_2O}} \quad (63)$$

2. quando o termo $K^{vi}(P_{O_2})^{1/4}(P_{H_2O})^{1/2}$, que corresponde à $[*OH]$, for muito maior do que o outro, a expressão da taxa torna-se:

$$r = K \frac{P_{CH_4}}{(P_{H_2O})^2} \quad (64)$$

A expressão da taxa de reação apresentada na relação 62 não concorda com a proposta feita por Fujimoto(1998) de que a espécie $[*OH]$ é o intermediário mais abundante da reação, pois a ordem de reação não confere com os valores obtidos experimentalmente.

Como as ordens de reação das espécies envolvidas nas expressões da taxa(relações 50 e 62) não apresentam coerência com os dados experimentais, há uma forte indicação de que a sequência que ocorre através de sítios vazios não é a etapa segundo a qual esta reação ocorre.

Como a espécie $CO_{2(g)}$ não interfere na expressão da taxa de reação para esta sequência, pode ser que nem todas as etapas elementares envolvidas foram analisadas, sendo uma justificativa para discordância entre a análise teórica e os resultados obtidos experimentalmente por Santos(2003).

4.3.Avaliação da segunda sequência

Os resultados obtidos para a segunda sequência de etapas proposta estão apresentados a seguir. Através desta análise, determinou-se dentre as etapas apresentadas no Capítulo 3(etapas 2.1 a 2.8) qual será a determinante. Além disso, com a análise cinética das etapas elementares pode-se

obter a razão das taxas de reação das etapas envolvidas nesta sequência.

A Figura 4.11 apresenta as etapas de formação e decomposição das espécies envolvidas na segunda sequência de etapas, relacionando a variação da energia de ativação(E) em função das várias superfícies metálicas(Q_c) consideradas.

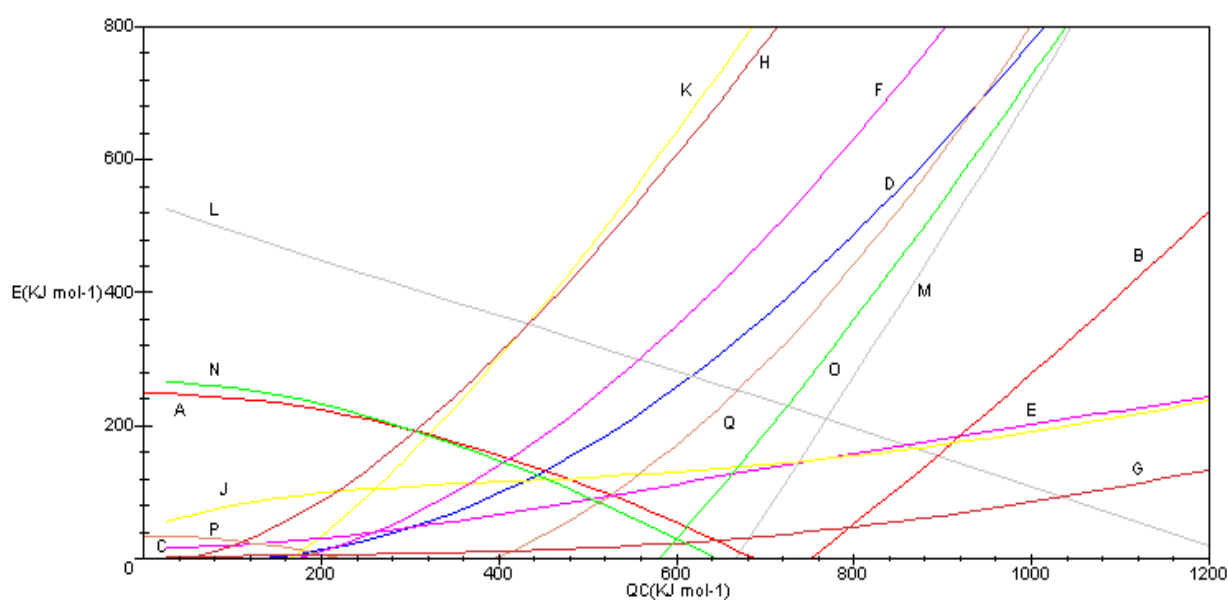
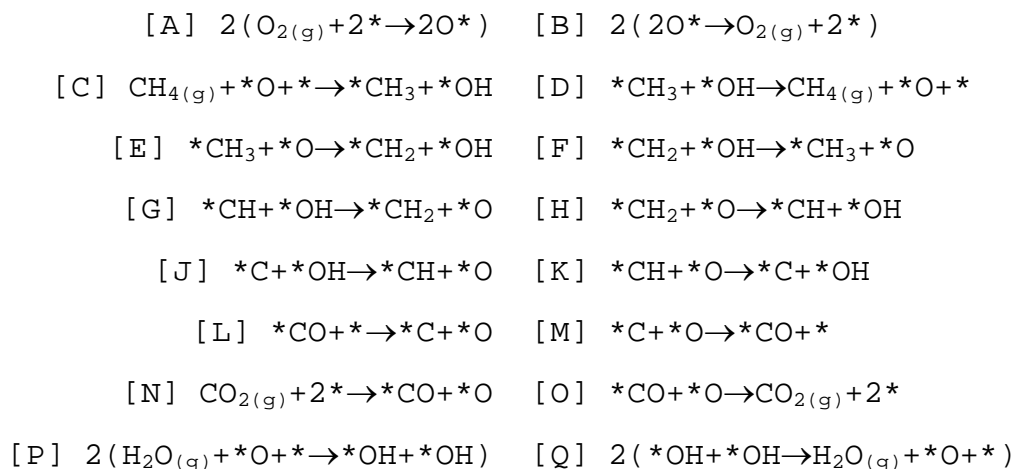


Figura 4.11-Etapas de formação e decomposição das espécies envolvidas na segunda sequência de etapas

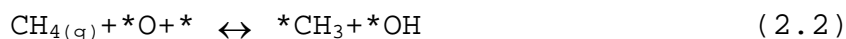


Com o intuito de determinar qual etapa(decomposição ou formação) será favorecida para esta sequência, fez-se a análise referente a cada etapa elementar, a qual está apresentada a seguir.

A análise referente a primeira etapa elementar da segunda sequência proposta, é análoga à da primeira etapa elementar da primeira sequência de etapas proposta(Figura 4.2).

Analizando as curvas C e D, para valores de Q_c maiores do que 60 kJ mol^{-1} a energia de ativação da etapa de decomposição($\text{CH}_{4(g)} + *O + * \rightarrow *CH_3 + *OH$) apresenta valores iguais a zero, o que a torna a etapa preferencial para todos os metais importantes para a reação de oxidação total do metano.

Ainda em relação às etapas representadas pelas curvas C e D, sabe-se que o fator pré-exponencial para a adsorção dissociativa das espécies $\text{CH}_{4(g)} + *O$ ($\text{CH}_{4(g)} + *O + * \rightarrow *CH_3 + *OH$) é cerca de 10^6 vezes maior do que o fator pré-exponencial para a combinação entre $*CH_3$ e $*OH$. Assim, a comparação entre as taxas dessas duas etapas será:



$$\frac{r_2}{r_{n2}} = \frac{A_2}{A_{n2}} \exp \left[- \left(\frac{E_2 - E_{n2}}{RT} \right) \right] \frac{P_{\text{CH}_4} [*O] [*]}{[*CH_3] [*OH]}$$

onde os valores de A_2 e A_{n2} são iguais a 10^4 e 10^{-2} , respectivamente.

Considerando as condições operacionais apresentadas anteriormente, as taxas das duas etapas serão iguais quando:

$$\frac{P_{CH_4}[*O][*]}{[*CH_3][*OH]} = 10^{-6} \exp\left[\left(\frac{E_2 - E_{n2}}{RT}\right)\right]$$

Através da Figura 4.11, obteve-se os valores referentes à energia de ativação da reação de decomposição(E_2) e de formação(E_{n2}) das espécies $CH_{4(g)}+*O$ para quatro valores diferentes de Q_c , que estão apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8-Razão entre as espécies envolvidas nas etapas de decomposição(E_2) e formação(E_{n2}) das espécies $CH_{4(g)}+*O$

Q_c (kJ mol ⁻¹)	E_2 (kJ mol ⁻¹)	E_{n2} (kJ mol ⁻¹)	$\frac{P_{CH_4}[*O][*]}{[*CH_3][*OH]}$	$\frac{[*O][*]}{[*CH_3][*OH]}$
200	0	13,34	$5,40 \times 10^{-8}$	$2,05 \times 10^{-25}$
400	0	98,41	$4,44 \times 10^{-16}$	$1,69 \times 10^{-33}$
600	0	257,57	$3,33 \times 10^{-31}$	$1,27 \times 10^{-48}$
800	0	487,01	$5,23 \times 10^{-53}$	$1,99 \times 10^{-70}$

Condições operacionais: T=550 K $P_{CH_4} = 2,63 \times 10^{17}$ moléculas CH_4 / cm³

No equilíbrio ou próximo dele, os dados apresentados na Tabela 4.8 para as etapas de decomposição e de formação das espécies $CH_{4(g)}+*O$ demonstram que a diminuição dos valores da razão $\frac{[*O][*]}{[*CH_3][*OH]}$ sugere que a fração coberta por $*O$ na superfície do catalisador diminua com o aumento de Q_c . A mesma análise pode ser feita para as outras etapas elementares desta sequência.

A Tabela 4.9 apresenta os valores da entalpia de adsorção do carbono que determina qual etapa(formação ou

decomposição) será favorecida para as etapas elementares 2.3, 2.4 e 2.5, que estão representadas na Figura 4.11 pelas curvas E e F, G e H, J e K, respectivamente.

Tabela 4.9-Entalpia de adsorção do carbono que determina qual etapa será favorecida para as etapas elementares 3, 4 e 5 da segunda sequência

ETAPA ELEMENTAR	$E_{ni} < E_i (\text{kJ mol}^{-1})$
$*\text{CH}_3 + *O \rightarrow *CH_2 + *OH$	$Q_c < 260 \text{ kJ mol}^{-1}$
$*CH + *OH \rightarrow *CH_2 + *O$	$Q_c < 55 \text{ kJ mol}^{-1}$
$*C + *OH \rightarrow *CH + *O$	$Q_c < 260 \text{ kJ mol}^{-1}$

Por exemplo, para as espécies $*\text{CH}_3 + *O$ (curvas E e F) a etapa na direção direta ($*\text{CH}_3 + *O \rightarrow *CH_2 + *OH$) será preferencial para valores de Q_c maiores do que 260 kJ mol^{-1} . Quando a entalpia de adsorção do carbono for menor do que este valor, a etapa predominante será na direção reversa, ou seja, formação das espécies $*\text{CH}_3 + *O$. A mesma análise pode ser feita para outras duas etapas elementares apresentadas na Tabela 4.9.

Analisando todas as etapas que relacionam as espécies $\text{CH}_x + *O$ apresentadas na Figura 4.11, para a espécie $\text{CH}_{4(g)} + *O$ a energia de ativação de dissociação (curva C) será zero a partir de Q_c igual a aproximadamente 60 kJ mol^{-1} , o que a torna a etapa preferencial para a maioria dos metais. Da mesma forma, pode-se afirmar que para as espécies $*\text{CH}_3 + *O$ a sua decomposição em $*CH_2$ e $*OH$ (curva D) será facilitada para valores de Q_c maiores do que 260 kJ mol^{-1} , enquanto que para valores menores do que este a etapa predominante será a

representada pela curva D. Para as espécies $*CH_2+*O$, a sua formação(curva G) será facilitada para a ampla faixa de Q_c considerada, ou seja, todos os catalisadores considerados neste estudo serão eficientes na formação de $*CH_2$ e $*O$. Para as espécies $*CH+*O$, sua formação(curva J) será predominante sobre sua dissociação para valores de Q_c maiores do que 260 kJ mol^{-1} .

Analisando a Figura 4.11 como um todo para as espécies CH_x+*O envolvidas, pode-se concluir que a etapa de dissociação das espécies $CH_{4(g)}+*O$ (curva C) é a que apresenta energia de ativação igual a zero para todos os metais considerados, representando a etapa preferencial dentre todas as analisadas para as espécies do tipo CH_x+*O .

A análise referente a sexta etapa elementar da segunda sequência, é análoga à sexta etapa elementar da primeira sequência proposta(Figura 4.7).

A análise referente a sétima etapa elementar da segunda sequência, é análoga à sétima etapa elementar da primeira sequência proposta(Figura 4.8).

As curvas P e Q representadas na Figura 4.11, apresentam as etapas de formação e decomposição das espécies $H_2O_{(g)}+*O$. A etapa de decomposição(curva P) será predominante para valores de entalpia de adsorção do carbono maiores do que 400 kJ mol^{-1} , enquanto que a etapa de formação(curva Q) será favorecida quando Q_c for menor do que 220 kJ mol^{-1} . Entre esses dois valores, as duas etapas podem ocorrer, uma vez que ambas apresentam energia de ativação(E) igual a zero neste intervalo.

A Tabela 4.10 apresenta a razão entre as espécies envolvidas nas etapas de formação e decomposição para as etapas elementares 2.3, 2.4, 2.5 e 2.8.

Tabela 4.10-Razão entre as espécies envolvidas nas etapas elementares 3, 4, 5 e 8 da segunda sequência

	ETAPA 2.3	ETAPA 2.4	ETAPA 2.5	ETAPA 2.8
Q_c (kJ mol ⁻¹)	$\frac{[*CH_3][*O]}{[*CH_2][*OH]}$	$\frac{[*CH_2][*O]}{[*CH][*OH]}$	$\frac{[*CH][*O]}{[*C][*OH]}$	$\frac{[*O][*]}{[*OH][*OH]}$
200	92,11	$4,56 \times 10^7$	$8,86 \times 10^{-7}$	$2,78 \times 10^{-22}$
400	$1,19 \times 10^{-7}$	$1,38 \times 10^{28}$	$4,83 \times 10^{17}$	$2,74 \times 10^{-23}$
600	$2,48 \times 10^{-23}$	$1,89 \times 10^{55}$	$2,53 \times 10^{48}$	$3,46 \times 10^{-39}$
800	$1,35 \times 10^{-45}$	$1,30 \times 10^{86}$	$2,61 \times 10^{82}$	$7,46 \times 10^{-65}$

Condições operacionais: T=550 K $P_{CO_2} = 7,89 \times 10^{15}$ moléculas CO₂ / cm³

$P_{H_2O} = 1,58 \times 10^{16}$ moléculas H₂O / cm³

Para as etapas de decomposição e de formação das espécies envolvidas nas etapas 2.3 e 2.8 no equilíbrio ou próximo dele, a diminuição dos valores da razão entre as espécies com o aumento de Q_c é provavelmente ocasionada pela diminuição da fração coberta da superfície do catalisador por *O.

No equilíbrio ou próximo dele, para as etapas 2.4 e 2.5 o aumento dos valores da razão entre as espécies com o aumento de Q_c , é ocasionada pelo aumento da fração coberta da superfície do catalisador por *O.

A análise cinética da reação de oxidação total do metano para esta sequência está apresentada a seguir. Esta análise, mostra a taxa de reação obtida, e também qual etapa elementar é a determinante dentre todas as analisadas.

4.3.1. Análise cinética para a segunda sequência

Para a segunda sequência de etapas, obteve-se nove equações não-lineares e nove incógnitas, sendo as oito primeiras equações dadas através da diferença entre as taxas da reação direta e reversa de cada etapa elementar (Apêndice 2.2), e a nona dada pela relação 42.

A Tabela 4.11 mostra os resultados obtidos através da metodologia apresentada nos itens 3.5.1 e 3.5.2.

Para os valores iniciais atribuídos ao grau de cobertura das espécies e à taxa de reação, obteve-se soluções diferentes para diferentes valores de Q_c , sendo a maior taxa de reação encontrada em torno de $Q_c = 670 \text{ kJ mol}^{-1}$, que corresponde ao paládio. Para esta faixa de entalpia de adsorção do carbono, as prováveis espécies adsorvidas nesta sequência são $[*C]$, $[*CH]$ e $[*CH_3]$.

Dentre os resultados obtidos, a maior taxa de giro (TOR) encontrada foi em torno de $1 \times 10^{-20} \text{ s}^{-1}$, o que fornece uma taxa de reação de $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Dentre todas as etapas elementares, a etapa com menor taxa de reação dentre todas as etapas elementares diretas é a etapa 2.6, associação das espécies $*C + *O \rightarrow *CO + *$, o que

está de acordo com a proposta das etapas determinantes apresentada por Fujimoto (1998).

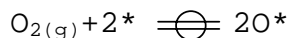
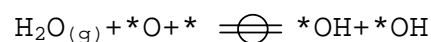
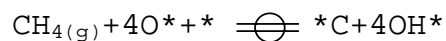
Tabela 4.11-Resultados obtidos através do método de Newton-Raphson para a segunda sequência

GRAU DE COBERTURA DAS ESPÉCIES	TAXA DAS ETAPAS ELEMENTARES DIRETAS
$[*]=1 \times 10^{-11}$	$r_1=1 \times 10^{-16}$
$[*O]=1 \times 10^{-6}$	$r_2=1 \times 10^{-10}$
$[*CH]=1 \times 10^{13}$	$r_3=1 \times 10^{-20}$
$[*CH_2]=1 \times 10^4$	$r_4=1 \times 10^{-21}$
$[*CH_3]=1 \times 10^{14}$	$r_5=1 \times 10^{-22}$
$[*C]=1 \times 10^{14}$	$r_6=1 \times 10^{-32}$
$[*OH]=1 \times 10^2$	$r_7=1 \times 10^{-27}$
$[*CO]=1 \times 10^{-4}$	$r_8=1 \times 10^{-12}$
$r=1 \times 10^{-20}$	

Analisando a Tabela 4.11 percebe-se que algumas etapas elementares apresentam valores da taxa menores do que a taxa de reação. Isto pode estar associado à diferença entre as ordens de grandeza do grau de cobertura (1×10^{13} ou 1×10^{14}) e da taxa de reação (1×10^{-20}) determinados numericamente e à precisão com que o computador realiza os cálculos numéricos. Sabe-se que fisicamente as taxas das etapas elementares diretas não podem ter valores menores do que a taxa de reação determinada para a sequência de etapas elementares.

4.3.2.Determinação da taxa de reação

Para que a expressão da taxa de reação seja determinada, todas relações de equilíbrio envolvidas devem ser escritas, obtendo-se:



As constantes de equilíbrio para estas reações são:

$$K = \frac{[\text{C}^*][\text{OH}^*]^4}{P_{\text{CH}_4}[\text{O}^*]^4[\text{O}^*]} \quad (65)$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{OH}^*]^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}[\text{O}^*][\text{O}^*]} \quad (66)$$

$$K_{\text{O}} = \frac{[\text{O}^*]^2}{P_{\text{O}_2}[\text{O}_2]^2} \quad (67)$$

Como apresentado anteriormente, a etapa determinante desta sequência é a associação das espécies $\text{C}^* + \text{O}^*$, onde:



cujas a expressão da taxa tem a seguinte forma:

$$r = k_6 [\text{C}^*][\text{O}^*] \quad (68)$$

Substituindo as relações 65 à 67 na expressão 68, a expressão da taxa de reação para esta sequência será:

$$r = k_6 K^i \frac{P_{\text{CH}_4} (P_{\text{O}_2})^{3/2}}{(P_{\text{H}_2\text{O}})^2} [\text{O}_2]^2 \quad (69)$$

Como a superfície do catalisador está coberta preferencialmente por $[\text{C}^*]$, $[\text{CH}^*]$ e $[\text{CH}_3^*]$, o balanço dos sítios envolvidos nesta sequência será:

$$[\text{L}] = [\text{O}^*] + [\text{C}^*] + [\text{CH}^*] + [\text{CH}_3^*] \quad (70)$$

Substituindo a relação 70 na 69, a expressão da taxa de reação será:

$$r = \frac{K^{vi}P_{CH_4}(P_{O_2})^{3/2}(P_{H_2O})^2}{\left((P_{H_2O})^2 + K^{ii}P_{CH_4}P_{O_2} + K^{iii}P_{CH_4}(P_{O_2})^{3/4}(P_{H_2O})^{1/2} + K^{iv}P_{CH_4}(P_{O_2})^{1/4}(P_{H_2O})^{3/2} + K^v(P_{O_2})^{1/2}(P_{H_2O})^2\right)^2} \quad (71)$$

onde:

$$K^i = \frac{K(K_O)^{3/2}}{(K_{H_2O})^2} \quad (72)$$

$$K^{ii} = \frac{KK_O}{(K_{H_2O})^2} \quad (73)$$

$$K^{iii} = \frac{K_{CH_3}K_{CH_2}K_{CH}(K_O)^{3/4}}{(K_{H_2O})^{3/2}} \quad (74)$$

$$K^{iv} = \frac{K_{CH_3}(K_O)^{1/4}}{(K_{H_2O})^{1/2}} \quad (75)$$

$$K^v = (K_O)^{1/2} \quad (76)$$

$$K^{vi} = k_6K^iL^2 \quad (77)$$

$$K^{vii} = \left(K_{H_2O}(K_O)^{1/2}\right)^{1/2} \quad (78)$$

Analisando o denominador da relação 71, conclui-se que:

1. quando o termo $(P_{H_2O})^2$, que corresponde aos sítios vazios [*], for muito maior do que a soma dos outros, a expressão da taxa fica da seguinte forma:

$$r = K \frac{P_{CH_4}(P_{O_2})^{3/2}}{(P_{H_2O})^2} \quad (79)$$

2. quando o termo $K^{ii}P_{CH_4}P_{O_2}$, que corresponde à [*C], for muito maior do que a soma dos outros, a expressão da taxa torna-se:

$$r = K \frac{(P_{H_2O})^2}{P_{CH_4}(P_{O_2})^{1/2}} \quad (80)$$

3. quando o termo $K^{iii}P_{CH_4}(P_{O_2})^{3/4}(P_{H_2O})^{1/2}$, que corresponde à $[*CH]$, for muito maior do que a soma dos outros, a expressão da taxa de reação tem a seguinte forma:

$$r = K \frac{P_{H_2O}}{P_{CH_4}} \quad (81)$$

4. quando o termo $K^{iv}P_{CH_4}(P_{O_2})^{1/4}(P_{H_2O})^{3/2}$, que corresponde à $[*CH_3]$, for muito maior do que a soma dos outros termos, a expressão da taxa de reação torna-se:

$$r = K \frac{P_{O_2}}{P_{CH_4}P_{H_2O}} \quad (82)$$

5. quando o termo $K^v(P_{O_2})^{1/2}$, que corresponde à $[*O]$, for muito maior do que a soma dos outros termos, a expressão da taxa fica da seguinte forma:

$$r = K \frac{P_{CH_4}(P_{O_2})^{1/2}}{(P_{H_2O})^2} \quad (83)$$

Como mostrado na análise cinética da primeira sequência (item 4.2.1), as constantes K que aparecem nas equações 72 à 78 foram obtidas através das relações de equilíbrio (equações 65 à 67) e das constantes cinéticas envolvidas em cada etapa elementar em análise.

O objetivo agora é analisar as equações 79 à 83, verificando se há concordância da ordem de reação obtida através do estudo teórico com a obtida experimentalmente.

Mesmo apresentando altos valores para o grau de cobertura, as espécies $[*C]$, $[*CH]$ e $[*CH_3]$ não interferem na

taxa de reação desta sequência. No caso da espécie [*O], apesar de fazer parte da etapa determinante ela não influencia na taxa, como mostra a expressão 83, pois a ordem de reação não concorda com os valores obtidos por Santos (2003).

Uma proposta feita por Fujimoto(1998), considera que o intermediário mais abundante da reação é a espécie [*OH]. Logo a taxa de reação torna-se:

$$r = K^{vi} \frac{P_{CH_4} (P_{O_2})^{3/2}}{(P_{H_2O})^2 \left(1 + K^{vii} (P_{O_2})^{1/4} (P_{H_2O})^{1/2} \right)^2} \quad (84)$$

Analisando o denominador da relação 84, conclui-se que:

1. quando o termo 1, que corresponde aos sítios vazios [*], for muito maior do que o outro, a expressão da taxa fica da seguinte forma:

$$r = K \frac{P_{CH_4} (P_{O_2})^{3/2}}{(P_{H_2O})^2} \quad (85)$$

2. quando o termo $K^{vii} (P_{O_2})^{1/4} (P_{H_2O})^{1/2}$, que corresponde à [*OH], for muito maior do que o outro, a expressão da taxa torna-se:

$$r = K \frac{P_{CH_4} P_{O_2}}{(P_{H_2O})^3} \quad (86)$$

A expressão da taxa de reação apresentada na relação 84 não concorda com a proposta feita por Fujimoto(1998) de que a espécie [*OH] é o intermediário mais abundante da reação, pois a ordem de reação não confere com os valores experimentais apresentados por ele.

Como as ordens de reação das espécies envolvidas nas expressões da taxa (relações 71 e 84) não apresentam coerência com os dados experimentais, há uma forte indicação de que esta sequência (sítios cobertos por oxigênio) não é a etapa segundo a qual essa reação ocorre.

Uma explicação para a discordância entre a análise teórica e os resultados experimentais, pode ser que nem todas as etapas elementares envolvidas nesta sequência foram analisadas, interferindo nos resultados obtidos teoricamente.

4.4. Avaliação da terceira sequência

Os resultados obtidos para a terceira sequência de etapas proposta estão a seguir. Através desta análise, determinou-se dentre as etapas 3.1 a 3.9 qual será a determinante. Além disso, com a análise cinética das etapas elementares pode-se obter a razão das taxas de reação das etapas envolvidas nesta sequência.

A Figura 4.12 apresenta as etapas de formação e decomposição das espécies envolvidas na terceira sequência de etapas, relacionando a variação da energia de ativação em função de Q_c .

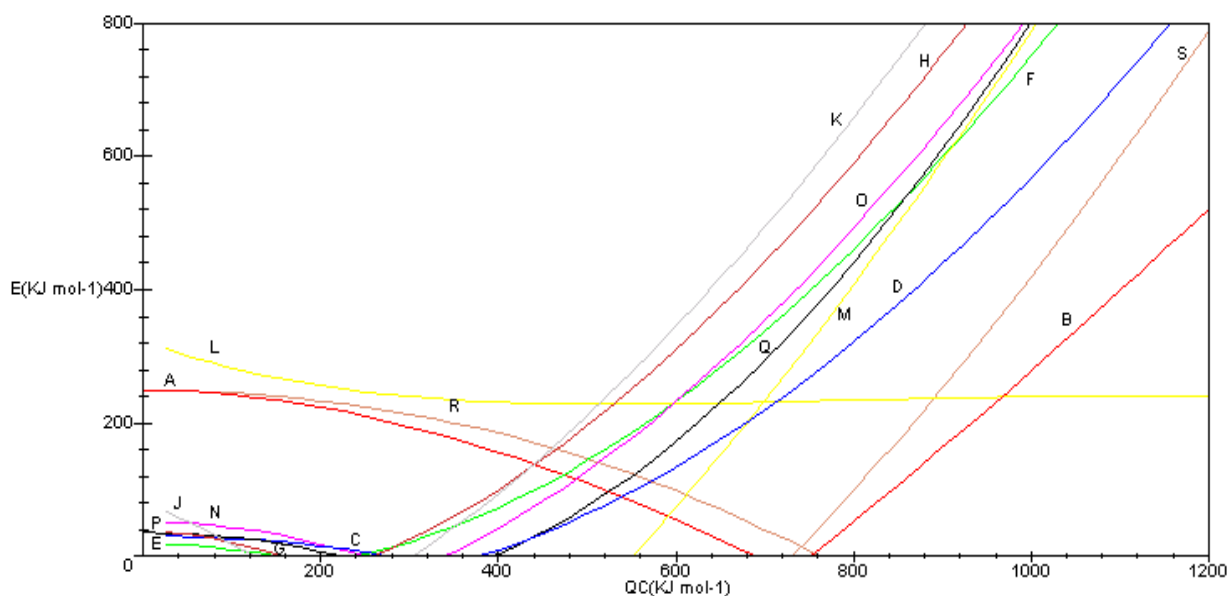
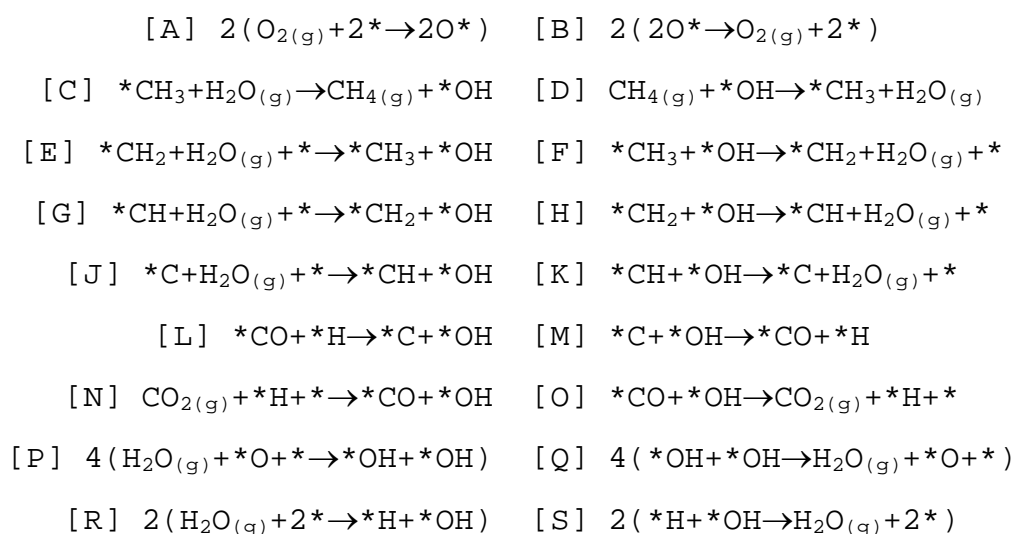


Figura 4.12-Etapas de formação e decomposição das espécies envolvidas na terceira sequência de etapas



Com o intuito de determinar qual etapa(decomposição ou formação) será favorecida para esta sequência, fez-se a análise referente a cada etapa elementar, a qual está apresentada a seguir.

A análise referente a primeira etapa elementar da terceira sequência, é análoga à primeira etapa elementar da primeira sequência proposta(Figura 4.2).

A Tabela 4.12 apresenta os valores da entalpia de adsorção do carbono que determina qual etapa(formação ou decomposição) será favorecida para as etapas elementares 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5, que estão representadas na Figura 4.12 pelas curvas C e D, E e F, G e H, J e K, respectivamente.

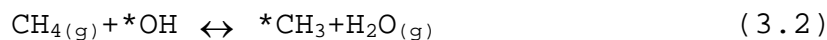
Analizando a Tabela 4.12, para as espécies $\text{CH}_{4(g)} + ^*\text{OH}$ a etapa de formação(curva C) será predominante sobre a de dissociação para valores de entalpia de adsorção do carbono maiores do que 380 kJ mol^{-1} . A mesma análise pode ser realizada para as espécies $^*\text{CH}_3 + ^*\text{OH}$, $^*\text{CH}_2 + ^*\text{OH}$ e $^*\text{CH} + ^*\text{OH}$, onde as etapas de formação destas espécies serão facilitadas para valores de Q_c maiores do que 245, 260 e 305 kJ mol^{-1} , respectivamente.

Tabela 4.12-Entalpia de adsorção do carbono que determina qual etapa será favorecida para as etapas elementares 2, 3, 4 e 5 da terceira sequência

ETAPA ELEMENTAR	$E_{ni} < E_i (\text{kJ mol}^{-1})$	$E_i < E_{ni} (\text{kJ mol}^{-1})$
$^*\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{CH}_{4(g)} + ^*\text{OH}$	$Q_c < 275 \text{ kJ mol}^{-1}$	$Q_c > 380 \text{ kJ mol}^{-1}$
$^*\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(g)} + ^* \rightarrow ^*\text{CH}_3 + \text{OH}^*$	$Q_c < 145 \text{ kJ mol}^{-1}$	$Q_c > 245 \text{ kJ mol}^{-1}$
$^*\text{CH} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} + ^* \rightarrow ^*\text{CH}_2 + \text{OH}^*$	$Q_c < 155 \text{ kJ mol}^{-1}$	$Q_c > 260 \text{ kJ mol}^{-1}$
$^*\text{C} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} + ^* \rightarrow ^*\text{CH} + \text{OH}^*$	$Q_c < 125 \text{ kJ mol}^{-1}$	$Q_c > 305 \text{ kJ mol}^{-1}$

Para as espécies representadas pelas curvas C e D, sabe-se que o fator pré-exponencial para as etapas de

formação e decomposição das espécies $\text{CH}_{4(g)} + ^*\text{OH}$ possuem mesma ordem de magnitude. Logo, a comparação entre as taxas dessas duas etapas será:



$$\frac{r_2}{r_{n2}} = \frac{A_2}{A_{n2}} \exp \left[- \left(\frac{E_2 - E_{n2}}{RT} \right) \right] \frac{P_{\text{CH}_4} [^*\text{OH}]}{P_{\text{H}_2\text{O}} [^*\text{CH}_3]}$$

onde os valores de A_2 e A_{n2} são iguais a 10^4 , conforme Tabela 4.1.

$$\frac{P_{\text{CH}_4} [^*\text{OH}]}{P_{\text{H}_2\text{O}} [^*\text{CH}_3]} = \exp \left[\left(\frac{E_2 - E_{n2}}{RT} \right) \right]$$

Tabela 4.13-Razão entre as espécies envolvidas nas etapas de decomposição(E_2) e formação(E_{n2}) das espécies $\text{CH}_{4(g)} + ^*\text{OH}$

Q_c (kJ mol ⁻¹)	E_2 (kJ mol ⁻¹)	E_{n2} (kJ mol ⁻¹)	$\frac{P_{\text{CH}_4} [^*\text{OH}]}{P_{\text{H}_2\text{O}} [^*\text{CH}_3]}$	$\frac{[^*\text{OH}]}{[^*\text{CH}_3]}$
200	0	15,10	$3,67 \times 10^{-2}$	$2,20 \times 10^{-3}$
400	9,75	0	$8,44 \times 10^0$	$5,07 \times 10^{-1}$
600	133,04	0	$4,39 \times 10^{12}$	$2,64 \times 10^{11}$
800	321,77	0	$3,79 \times 10^{30}$	$2,28 \times 10^{29}$

Condições operacionais: $T=550 \text{ K}$ $P_{\text{CH}_4} = 2,63 \times 10^{17} \text{ moléculas CH}_4 / \text{cm}^3$
 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,58 \times 10^{16} \text{ moléculas H}_2\text{O} / \text{cm}^3$

Analisando os dados apresentados na Tabela 4.13 para as etapas de formação e decomposição das espécies $\text{CH}_{4(g)} + ^*\text{OH}$ (curvas C e D) no equilíbrio ou próximo dele, conclui-se que o aumento dos valores da razão sugerem que à medida que o valor de Q_c aumenta, a fração de $^*\text{OH}$ na superfície do

catalisador também aumenta, de forma alternativa, a fração da superfície coberta por $*CH_3$ diminui. A mesma análise pode ser feita para as outras etapas elementares desta sequência.

A Tabela 4.14 apresenta os valores da entalpia de adsorção do carbono que determina qual etapa(formação ou decomposição) será favorecida para as etapas elementares 3.6 e 3.7, que estão representadas na Figura 4.12 pelas curvas L e M , N e O, respectivamente.

Tabela 4.14-Entalpia de adsorção do carbono que determina qual etapa será favorecida para as etapas elementares 6 e 7 da terceira sequência

ETAPA ELEMENTAR	$E_{ni} < E_i (kJ mol^{-1})$	$E_i < E_{ni} (kJ mol^{-1})$
$*CO+*H \rightarrow *C+*OH$	$Q_c < 700 kJ mol^{-1}$	$Q_c > 700 kJ mol^{-1}$
$CO_{2(g)}+*H+* \rightarrow *CO+*OH$	$Q_c < 250 kJ mol^{-1}$	$Q_c > 340 kJ mol^{-1}$

Para as espécies $*C+*OH$ (curvas L e M), a etapa na direção direta(curva L) será predominante sobre a reversa (curva M) para valores de Q_c maiores do que $700 kJ mol^{-1}$, uma vez que a formação de $*C+*OH$ apresenta os menores valores de energia de ativação.

Para as espécies $*CO+*OH$, a etapa na direção direta (curva N) será predominante sobre a reversa(curva O) para valores de Q_c maiores do que $340 kJ mol^{-1}$. Enquanto que a etapa na direção reversa será favorecida quando a entalpia de adsorção do carbono for menor do que $250 kJ mol^{-1}$. Neste intervalo, entre 250 e $340 kJ mol^{-1}$, as duas etapas podem

ocorrer, uma vez que ambas apresentam energia de ativação igual a zero.

A análise referente a oitava etapa elementar da terceira sequência, é análoga à oitava etapa elementar da segunda sequência proposta(Figura 4.21).

A análise referente a nona etapa elementar da terceira sequência, é análoga à nona etapa elementar da primeira sequência proposta(Figura 4.11).

A Tabela 4.15 apresenta a razão entre as espécies envolvidas nas etapas de formação e decomposição das etapas elementares 3.3, 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7, que estão representadas na Figura 4.12 pelas curvas E e F, G e H, J e K, L e M, N e O, respectivamente.

Tabela 4.15-Razão entre as espécies envolvidas nas etapas elementares 3, 4, 5, 6 e 7 da terceira sequência

	ETAPA 3.3	ETAPA 3.4	ETAPA 3.5	ETAPA 3.6	ETAPA 3.7
Q_c (kJ mol ⁻¹)	$\frac{[*CH_3][*OH]}{[*CH_2][*]}$	$\frac{[*CH_2][*OH]}{[*CH][*]}$	$\frac{[*CH][*OH]}{[*C][*]}$	$\frac{[*C][*OH]}{[*CO][*H]}$	$\frac{[*CO][*OH]}{[*H][*]}$
200	$1,58 \times 10^{22}$	$1,58 \times 10^{22}$	$1,58 \times 10^{22}$	$5,36 \times 10^{-25}$	$1,53 \times 10^{22}$
400	$1,20 \times 10^{29}$	$4,49 \times 10^{31}$	$1,31 \times 10^{31}$	$1,14 \times 10^{-22}$	$7,05 \times 10^{25}$
600	$1,59 \times 10^{44}$	$4,28 \times 10^{51}$	$8,44 \times 10^{54}$	$1,48 \times 10^{-15}$	$8,05 \times 10^{43}$
800	$1,02 \times 10^{66}$	$1,91 \times 10^{78}$	$5,29 \times 10^{84}$	$3,10 \times 10^{16}$	$5,58 \times 10^{68}$

Condições operacionais: T=550 K $P_{CO_2} = 7,89 \times 10^{15}$ moléculas CO₂ / cm³

$P_{H_2O} = 1,58 \times 10^{16}$ moléculas H₂O / cm³

No equilíbrio ou próximo dele, a análise para as etapas de formação e de decomposição das espécies envolvidas nas etapas 3.3, 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7 indica que o aumento dos valores da razão entre as espécies com o aumento de Q_c , sugere que a fração coberta por *OH na superfície do catalisador aumente, enquanto que a fração das espécies envolvidas na reação reversa diminui.

As conclusões finais referentes à análise cinética da etapa elementar determinante para esta sequência estão apresentadas a seguir.

4.4.1. Análise cinética para a terceira sequência

Para a análise cinética desta sequência, obteve-se dez equações não-lineares e dez incógnitas, sendo as nove primeiras equações dadas através da diferença entre as taxas da reação direta e reversa de cada etapa elementar (Apêndice 2.3), e a décima dada pela relação 41.

Para os valores iniciais atribuídos à taxa de reação e às concentrações das espécies, obteve-se soluções diferentes para diferentes valores de Q_c , sendo a maior taxa de reação encontrada em torno de $Q_c = 670 \text{ kJ mol}^{-1}$, que corresponde ao paládio. Para este valor de Q_c , as prováveis espécies adsorvidas no catalisador são $[^*C]$, $[^*CH]$ e $[^*CH_2]$, como mostra a Tabela 4.16.

A maior taxa de giro (TOR) encontrada foi em torno de $1 \times 10^{-21} \text{ s}^{-1}$, o que fornece uma taxa de reação de $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Dentre todas as etapas elementares, a etapa determinante encontrada para esta sequência é a etapa(3.6), formação do $*CO(*C+*OH \rightarrow *CO+*H)$, o que está de acordo com a proposta da etapa determinante apresentada por Fujimoto (1998).

A Tabela 4.16 apresenta os resultados obtidos através da metodologia apresentada nos itens 3.5.1 e 3.5.2.

Tabela 4.16-Resultados obtidos através do método de Newton-Raphson para a terceira sequência

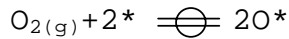
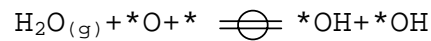
GRAU DE COBERTURA DAS ESPÉCIES	TAXA DAS ETAPAS ELEMENTARES DIRETAS
$[*]=1 \times 10^{-18}$	$r_1=1 \times 10^{-29}$
$[*O]=1 \times 10^{-6}$	$r_2=1 \times 10^{-5}$
$[*CH]=1 \times 10^9$	$r_3=1 \times 10^{-25}$
$[*CH_2]=1 \times 10^{11}$	$r_4=1 \times 10^{-16}$
$[*CH_3]=1 \times 10^3$	$r_5=1 \times 10^{-18}$
$[*C]=1 \times 10^{14}$	$r_6=1 \times 10^{-35}$
$[*OH]=1 \times 10^{-11}$	$r_7=1 \times 10^{-34}$
$[*CO]=1 \times 10^{-6}$	$r_8=1 \times 10^{-19}$
$[*H]=1 \times 10^5$	$r_9=1 \times 10^{-29}$
$r=1 \times 10^{-21}$	

Fisicamente as taxas das etapas elementares diretas não podem ter valores menores do que a taxa de reação determinada para a sequência de etapas elementares. Analisando a Tabela 4.16, percebe-se que algumas etapas elementares apresentam valores da taxa menores do que a taxa de reação. Isto pode

estar associado à diferença entre as ordens de grandeza do grau de cobertura (1×10^{11} ou 1×10^{14}) e da taxa de reação (1×10^{-21}) determinados numericamente e à precisão com que o computador realiza os cálculos numéricos.

4.4.2.Determinação da taxa de reação

Para que a taxa de reação da etapa elementar seja determinada, todas relações de equilíbrio envolvidas devem ser consideradas, o que fornece:



As constantes de equilíbrio para estas reações serão:

$$K = \frac{[\text{C}^*][^*]^3(P_{\text{H}_2\text{O}})^4}{P_{\text{CH}_4}[\text{OH}^*]^4} \quad (87)$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{OH}^*]^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}[\text{O}^*][^*]} \quad (88)$$

$$K_{\text{O}} = \frac{[\text{O}^*]^2}{P_{\text{O}_2}[^*]^2} \quad (89)$$

Como apresentado anteriormente, a etapa determinante desta sequência é a associação das espécies $\text{C}^* + \text{OH}^*$, onde:



cujas expressão da taxa apresenta a seguinte forma:

$$r = k_6 [\text{C}^*][\text{OH}^*] \quad (90)$$

Substituindo as relações de equilíbrio 87 à 89 na relação 90, a expressão da taxa será:

$$r = k_6 K^1 \frac{P_{\text{CH}_4} (P_{\text{O}_2})^{5/4}}{(P_{\text{H}_2\text{O}})^{3/2}} [^*]^2 \quad (91)$$

Como a superfície do catalisador está coberta preferencialmente por $[*C]$, $[*CH]$ e $[*CH_2]$, o balanço dos sítios envolvidos nesta sequência será:

$$[L] = [*] + [*OH] + [*C] + [*CH] + [*CH_2] \quad (92)$$

Substituindo a relação 92 na 91, a expressão da taxa de reação será:

$$r = \frac{K^{vi} P_{CH_4} (P_{O_2})^{5/4} (P_{H_2O})^{5/2}}{\left((P_{H_2O})^2 + K^{ii} P_{CH_4} (P_{O_2})^{1/2} P_{H_2O} + K^{iii} P_{CH_4} (P_{O_2})^{3/2} (P_{H_2O})^{3/2} + K^{iv} P_{CH_4} P_{O_2} + K^v (P_{O_2})^{1/4} (P_{H_2O})^{5/2} \right)^2} \quad (93)$$

onde:

$$K^i = K (K_O)^{5/4} (K_{H_2O})^{5/2} \quad (94)$$

$$K^{ii} = K_{CH_3} K_{CH_2} (K_O)^{1/2} K_{H_2O} \quad (95)$$

$$K^{iii} = K^i K_{CH} (K_O)^{1/4} (K_{H_2O})^{1/2} \quad (96)$$

$$K^{iv} = K K_O (K_{H_2O})^2 \quad (97)$$

$$K^v = \left((K_O)^{1/2} K_{H_2O} \right)^{1/2} \quad (98)$$

$$K^{vi} = k_6 K^i L^2 \quad (99)$$

Como mostrado na análise cinética da primeira sequência (item 4.2.1), as constantes K que aparecem nas equações 94 à 99 foram obtidas através das relações de equilíbrio (equações 87 à 89) e das constantes cinéticas envolvidas em cada etapa elementar em análise.

O objetivo agora é analisar as relações 100 até 104, verificando se há concordância da ordem de reação obtida através do estudo teórico com a obtida experimentalmente.

Analizando o denominador da relação 93, conclui-se que:

1. quando o termo $(P_{H_2O})^2$, que corresponde aos sítios vazios $[*]$, for muito maior do que a soma dos outros, a expressão da taxa fica da seguinte forma:

$$r = K \frac{P_{CH_4} (P_{O_2})^{5/4}}{(P_{H_2O})^{3/2}} \quad (100)$$

2. quando o termo $K^{ii} P_{CH_4} (P_{O_2})^{1/2} P_{H_2O}$, que corresponde à $[*CH_2]$, for muito maior do que a soma dos outros, a expressão da taxa torna-se:

$$r = K \frac{(P_{O_2})^{1/4} (P_{H_2O})^{1/2}}{P_{CH_4}} \quad (101)$$

3. quando o termo $K^{iii} P_{CH_4} (P_{O_2})^{3/2} (P_{H_2O})^{3/2}$, que corresponde à $[*CH]$, for muito maior do que a soma dos outros, a expressão da taxa de reação tem a seguinte forma:

$$r = K \frac{1}{P_{CH_4} (P_{O_2})^{7/4} (P_{H_2O})^{1/2}} \quad (102)$$

4. quando o termo $K^{iv} P_{CH_4} P_{O_2}$, que corresponde à $[*C]$, for muito maior do que a soma dos outros termos, a expressão da taxa de reação torna-se:

$$r = K \frac{(P_{H_2O})^{5/2}}{P_{CH_4} (P_{O_2})^{3/4}} \quad (103)$$

5. quando o termo $K^v (P_{O_2})^{1/4} (P_{H_2O})^{5/2}$, que corresponde à $[*OH]$, for muito maior do que a soma dos outros termos, a expressão da taxa fica da seguinte forma:

$$r = K \frac{P_{CH_4} (P_{O_2})^{3/4}}{(P_{H_2O})^{5/2}} \quad (104)$$

Mesmo apresentando altos valores para o grau de cobertura, as espécies $[*C]$, $[*CH]$ e $[*CH_2]$ não interferem na taxa de reação desta sequência. No caso da espécie $[*OH]$, apesar de fazer parte da etapa determinante ela não influencia na taxa, pois apresenta valores de ordem de reação muito diferentes dos observados experimentalmente, como mostra a expressão 104.

Como a ordem de reação das espécies envolvidas na expressão da taxa (relação 93) não apresenta coerência com os dados experimentais, tudo indica que a sequência que considera que a reação ocorre através de sítios cobertos por $*OH$ não é a etapa segundo a qual a reação de oxidação total do metano ocorre.

Analisando as expressões das taxas de reação das etapas determinantes das três sequências, onde os valores da ordem de reação determinados teoricamente não concordou com os experimentais [SANTOS, 2003], explica-se a discordância entre os valores pelo fato de que as três sequências de etapas elementares analisadas provavelmente não são sequências segundo as quais a reação de oxidação total do metano ocorre.

Como uma conclusão da análise cinética, pode-se afirmar que a sequência de etapas preferencial é a sequência que considera que a reação ocorre através de sítios cobertos por $*O$, uma vez que apresenta a maior taxa de reação dentre as sequências analisadas.

CAPÍTULO 5

Conclusões e Sugestões

A principal conclusão que foi tirada deste estudo é a validação do formalismo teórico utilizado, que permitiu obter resultados equiparáveis aos apresentados na literatura para a avaliação da reação de oxidação total do metano sobre catalisadores metálicos.

Foram estudadas três das possíveis sequências de etapas elementares que podem ocorrer durante a reação de oxidação total do metano utilizando o formalismo teórico BOC-MP. Foi comprovado através dos resultados obtidos que este formalismo sugere um comportamento para diferentes superfícies metálicas, sendo um instrumento útil na escolha de catalisadores eficientes para esta reação.

Analizando a sequência que supõe que a reação ocorre através de sítios cobertos por $\ast\text{OH}$, percebe-se que em todas as etapas a água ($\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$) favorece a reação de metanação, desfavorecendo a etapa de quebra de ligação entre C e H. Isso está de acordo com o fato observado que a ordem de reação em relação à água é negativa(-1).

Através da análise cinética pode-se concluir que a sequência de etapas preferencial é a sequência que considera que a reação ocorre através de sítios cobertos por $\ast\text{O}$, uma vez que apresenta a maior taxa de reação dentre as sequências analisadas, sendo o paládio o melhor catalisador para esta reação.

A etapa determinante na sequência que considera que a reação ocorre através de sítios vazios é a etapa de

decomposição do *CH_2 , já que apresenta a menor taxa de reação dentre todas as etapas elementares diretas.

Dentre todas as etapas elementares diretas na sequência que considera que a reação ocorre através de sítios cobertos por *O , a etapa determinante é a etapa elementar de formação do *CO , uma vez que apresenta a menor taxa de reação. Esta conclusão também é válida para a sequência onde a reação ocorre através de sítios cobertos por *OH .

Analisando as expressões das taxas de reação das etapas determinantes das três sequências, onde os valores da ordem de reação determinados teoricamente não concordou com os experimentais, explica-se a discordância entre os valores pelo fato de que as três sequências de etapas elementares analisadas provavelmente não são sequências segundo as quais a reação de oxidação total do metano ocorre.

SUGESTÕES

O projeto de catalisadores sugere muitos catalisadores que podem ser usados, mas a escolha dentre eles é determinada através de testes experimentais, sendo o sucesso do projeto alcançado quando este concordar com os dados experimentais.

Desta forma, como continuação deste trabalho será feito o estudo experimental da reação de oxidação total do metano utilizando as mesmas condições aplicadas neste estudo teórico, podendo-se então comparar os resultados teóricos com os obtidos experimentalmente.

Sugere-se que em trabalhos futuros, outras sequências de etapas elementares que incluam o $\text{CO}_{2(g)}$ sejam estudadas, para que seja possível avaliar a ordem de reação em relação à esta espécie. Isto pode auxiliar na determinação da sequência de etapas elementares segundo a qual a reação de oxidação total do metano ocorre.

Sugere-se ainda, que o estudo experimental da reação de oxidação total de metano seja feito para diferentes valores de entalpia de adsorção do carbono, ou seja, para diferentes catalisadores.

Para a parte numérica, sugere-se que sejam feitas possíveis melhoras no algoritmo, já que o método utilizado neste trabalho apresentou problemas de precisão. Ou seja, desenvolver uma metodologia que mostre-se eficiente na obtenção de resultados para variáveis que apresentam ordens de grandeza muito diferentes. Uma sugestão seria aplicar o logaritmo nas expressões $(r_i - r_{ni}) = r$, o que faz com que o grau de cobertura das espécies se separem. Se for definida outra variável para o logaritmo do grau de cobertura das espécies, por exemplo $y_{*0} = \ln([*O])$, o resultado é que o sistema ficará linear em todas as variáveis y definidas, o que simplifica o sistema consideravelmente, sendo que a única equação não linear passa a ser a do balanço de sítios (equações 41 e 42).

Referências Bibliográficas

ALSTRUP, I.- Journal of Catalysis, 151(1995)216.

BOUDART, M.- Kinetics of Chemical Processes, Nova Jersey, Prentice-Hall, Inc., 1968.

BOUDART, M.; DJÉGA-MARIADASSOU, G.- Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions, Nova Jersey, Princeton University Press, 1984.

CARDOSO, D.- Introdução à Catálise Heterogênea, São Carlos, Gráfica da Universidade Federal de São Carlos, 1987.

CHOUDHARY, T.V; BANERJEE, S.; CHOUDHARY, V.R.- Applied Catalysis A: General, 234(2002)1.

CIOLA, R.- Fundamentos de Catálise, São Paulo, Editora Moderna, 1981.

CIUPARU, D.; BOZON-VERDURAZ, F.; PFEFFERLE, L.- Journal of Phys. Chemical: B, 106(2002)3434.

CRC Handbook of Chemistry and Physics, Boca Raton, Florida, CRC Press, 1998, 78th edition.

COMGÁS- site: www.comgas.com.br, acessado em 14/08/2002.

FARRAUTO, R.J.; HOBSON, M.C.; KENNELLY, T.; WATERMAN, E.M.- Applied Catalysis A: General 81(1992)227.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R.- Catálise Heterogênea, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FUJIMOTO,K.; RIBEIRO,F.H.; AVALOS-BORJA,M.; IGLESIA,E.-
Journal of Catalysis, 179(1998)431.

GONÇALVES,E.S.- Projeto de Catalisadores para Reações com Gás
de Síntese, Dissertação de Mestrado, Campinas, Editora da
UNICAMP, 2001.

HEGEDUS,L.L.- Catalyst Design-Progress and Perspectives,
Estados Unidos, John Wiley & Sons, 1987.

HILLEMANN,B.- Chemical Engineering News, 67(1982)25

LE PAGE,J.F.; COSYNS,J.; et al- Applied Heterogeneous
Catalysis, Paris, Technip, 1987.

LEE,J.S.; OYAMA,S.T.- Catalysis Review-Science Engineering,
30(1988)249.

LI,Y.; ARMOR,J.N.- Applied Catalysis B: Environmental
3(1994)275.

MEDEIROS,J.E.- Análise Cinética da Decomposição Catalítica da
Hidrazina: Busca de um Catalisador Ótimo, Dissertação de
Mestrado, Campinas, Editora da UNICAMP, 1996.

PENGPANICH,S.; MEEYOO,V.; RIRKSOMBONN,T.; BUNYAKIAT,K.-
Applied Catalysis A: General, 234(2002)221

RENESME,G.; SAIN-JUST,J.; MULLER,Y.- Catalysis Today,
13(1992)371.

SANTOS,J.B.O.- Oxidação Total do Metano sobre Catalisadores de Paládio, Tese de Doutorado, Campinas, Editora da UNICAMP,2003.

SATTERFIELD,C.N.- Heterogeneous Catalysis in Practice, Estados Unidos, Mc-Graw Hill, 1980.

SELLERS,H.; SHUSTOROVICH,E.- Surface Science, 356(1996)209.

SELLERS,H.; SHUSTOROVICH,E.- Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 119(1997)367.

SHUSTOROVICH,E.- Advances Catalysis, 37(1990)101.

SHUSTOROVICH,E.; SELLERS,H.- Surface Science Reports, 31(1998)1.

SHUSTOROVICH,E.; BELL,A.T.- Surface Science, 253(1991)386.

TRIMM,D.L.- Design of Industrial Catalysts, Alemanha, Elsevier, volume 11, 1980.

VANNICE,M.A.- Journal of Catalysis, 50(1977)228.

Apêndice

Apêndice 1-Expressões utilizadas na avaliação da energia de ativação

Apêndice 1.1-Primeira sequência

As expressões utilizadas para o cálculo da energia de ativação das etapas nas direções direta e reversa para a primeira sequência de etapas elementares estão apresentadas nos Apêndices 1.1.1 e 1.1.2, respectivamente.

Apêndice 1.1.1-Reações diretas

$$E_{1,g} = \frac{1}{2} (D_{\text{Re}} - Q_{\text{O}_2} - Q_{\text{O}})$$

$$E_{2,g} = \frac{1}{2} \left(D_{\text{Re}} - Q_{\text{CH}_4} - Q_{\text{CH}_3} - Q_{\text{H}} + \frac{Q_{\text{CH}_3} Q_{\text{H}}}{Q_{\text{CH}_3} + Q_{\text{H}}} \right)$$

$$E_{3,s} = \frac{1}{2} \left(D_{\text{Re}} + Q_{\text{CH}_3} - Q_{\text{CH}_2} - Q_{\text{H}} + \frac{Q_{\text{CH}_2} Q_{\text{H}}}{Q_{\text{CH}_2} + Q_{\text{H}}} \right)$$

$$E_{4,s} = \frac{1}{2} \left(D_{\text{Re}} + Q_{\text{CH}_2} - Q_{\text{CH}} - Q_{\text{H}} + \frac{Q_{\text{CH}} Q_{\text{H}}}{Q_{\text{CH}} + Q_{\text{H}}} \right)$$

$$E_{5,s} = \frac{1}{2} \left(D_{\text{Re}} + Q_{\text{CH}} - Q_{\text{C}} - Q_{\text{H}} + \frac{Q_{\text{C}} Q_{\text{H}}}{Q_{\text{C}} + Q_{\text{H}}} \right)$$

$$E_{6,s} = \frac{1}{2} \left(D_{Re} + Q_{CO} - Q_C - Q_O + \frac{Q_C Q_O}{Q_C + Q_O} \right)$$

$$E_{7,g} = \frac{1}{2} \left(D_{Re} - Q_{CO_2} - Q_{CO} - Q_O + \frac{Q_{CO} Q_O}{Q_{CO} + Q_O} \right)$$

$$E_{8,s} = \frac{1}{2} \left(D_{Re} + Q_{OH} - Q_O - Q_H + \frac{Q_O Q_H}{Q_O + Q_H} \right)$$

$$E_{9,g} = \frac{1}{2} \left(D_{Re} - Q_{H_2O} - Q_{OH} - Q_H + \frac{Q_{OH} Q_H}{Q_{OH} + Q_H} \right)$$

Vale ressaltar que os valores referentes a D_{Re} (energia de reação) são diferentes para cada etapa analisada (como mostrado nas Tabelas 3.2, 3.3 e 3.4), sendo obtida através dos calores de formação dos átomos ou moléculas envolvidas em cada etapa.

Apêndice 1.1.2-Reações reversas

$$E_{n1,g} = Q_O - D_{Re}$$

$$E_{n2,g} = Q_{CH_3} + Q_H - D_{Re}$$

$$E_{n3,s} = Q_{CH_2} + Q_H - D_{Re} + E_{3,g}$$

$$E_{n4,s} = Q_{CH} + Q_H - D_{Re} + E_{4,g}$$

$$E_{n5,s} = Q_C + Q_H - D_{Re} + E_{5,g}$$

$$E_{n6,s} = Q_C + Q_O - D_{Re} + E_{6,g}$$

$$E_{n7,g} = Q_{CO} + Q_O - D_{Re}$$

$$E_{n8,s} = Q_O + Q_H - D_{Re} + E_{8,g}$$

$$E_{n9,g} = Q_{OH} + Q_H - D_{Re}$$

Apêndice 1.2-Segunda sequência

As expressões utilizadas para o cálculo da energia de ativação das etapas nas direções direta e reversa para a segunda sequência de etapas elementares estão apresentadas nos Apêndices 1.2.1 e 1.2.2, respectivamente.

Apêndice 1.2.1-Reações diretas

$$E_{1,g} = \frac{1}{2} (D_{Re} - Q_{O_2} - Q_O)$$

$$E_{2,g} = \frac{1}{2} \left(D_{Re} - Q_{CH_4} - Q_O - Q_{CH_3} - Q_{OH} + \frac{Q_{CH_3} Q_{OH}}{Q_{CH_3} + Q_{OH}} \right)$$

$$E_{3,s} = \frac{1}{2} \left(D_{Re} + Q_{CH_3} + Q_O - Q_{CH_2} - Q_{OH} + \frac{Q_{CH_2} Q_{OH}}{Q_{CH_2} + Q_{OH}} \right)$$

$$E_{4,s} = \frac{1}{2} \left(D_{Re} + Q_{CH} + Q_{OH} - Q_{CH_2} - Q_O + \frac{Q_{CH_2} Q_O}{Q_{CH_2} + Q_O} \right)$$

$$E_{5,s} = \frac{1}{2} \left(D_{Re} + Q_C + Q_{OH} - Q_{CH} - Q_O + \frac{Q_{CH} Q_O}{Q_{CH} + Q_O} \right)$$

$$E_{6,s} = \frac{1}{2} \left(D_{Re} + Q_{CO} - Q_C - Q_O + \frac{Q_C Q_O}{Q_C + Q_O} \right)$$

$$E_{7,g} = \frac{1}{2} \left(D_{Re} - Q_{CO_2} - Q_{CO} - Q_O + \frac{Q_{CO} Q_O}{Q_{CO} + Q_O} \right)$$

$$E_{8,g} = \frac{1}{2} \left(D_{Re} - Q_{H_2O} - Q_O - Q_{OH} - Q_{OH} + \frac{Q_{OH} Q_{OH}}{Q_{OH} + Q_{OH}} \right)$$

Apêndice 1.2.2-Reações reversas

$$E_{n1,g} = Q_O - D_{Re}$$

$$E_{n2,g} = Q_{CH_3} + Q_{OH} - D_{Re}$$

$$E_{n3,s} = Q_{CH_2} + Q_{OH} - D_{Re} + E_{3,g}$$

$$E_{n4,s} = Q_{CH_2} + Q_O - D_{Re} + E_{4,g}$$

$$E_{n5,s} = Q_{CH} + Q_O - D_{Re} + E_{5,g}$$

$$E_{n6,s} = Q_C + Q_O - D_{Re} + E_{6,g}$$

$$E_{n7,g} = Q_{CO} + Q_O - D_{Re}$$

$$E_{n8,g} = Q_{OH} + Q_{OH} - D_{Re}$$

Apêndice 1.3-Terceira sequência

Apêndice 1.3.1-Reações diretas

$$E_{1,g} = \frac{1}{2} (D_{Re} - Q_{O_2} - Q_O)$$

$$E_{2,g} = \frac{1}{2} \left(D_{Re} - Q_{CH_3} - Q_{H_2O} - Q_{CH_4} - Q_{OH} + \frac{Q_{CH_4} Q_{OH}}{Q_{CH_4} + Q_{OH}} \right)$$

$$E_{3,g} = \frac{1}{2} \left(D_{Re} - Q_{CH_2} - Q_{H_2O} - Q_{CH_3} - Q_{OH} + \frac{Q_{CH_3} Q_{OH}}{Q_{CH_3} + Q_{OH}} \right)$$

$$E_{4,g} = \frac{1}{2} \left(D_{Re} - Q_{CH} - Q_{H_2O} - Q_{CH_2} - Q_{OH} + \frac{Q_{CH_2} Q_{OH}}{Q_{CH_2} + Q_{OH}} \right)$$

$$E_{5,g} = \frac{1}{2} \left(D_{Re} - Q_C - Q_{H_2O} - Q_{CH} - Q_{OH} + \frac{Q_{CH} Q_{OH}}{Q_{CH} + Q_{OH}} \right)$$

$$E_{6,g} = \frac{1}{2} \left(D_{Re} + Q_{CO} + Q_H - Q_C - Q_{OH} + \frac{Q_C Q_{OH}}{Q_C + Q_{OH}} \right)$$

$$E_{7,g} = \frac{1}{2} \left(D_{Re} - Q_{CO_2} - Q_H - Q_{CO} - Q_{OH} + \frac{Q_{CO} Q_{OH}}{Q_{CO} + Q_{OH}} \right)$$

$$E_{8,g} = \frac{1}{2} \left(D_{Re} - Q_{H_2O} - Q_O - Q_{OH} - Q_{OH} + \frac{Q_{OH}Q_{OH}}{Q_{OH} + Q_{OH}} \right)$$

$$E_{9,g} = \frac{1}{2} \left(D_{Re} - Q_{H_2O} - Q_{OH} - Q_H + \frac{Q_{OH}Q_H}{Q_{OH} + Q_H} \right)$$

Apêndice 1.3.2-Reações reversas

$$E_{-1,g} = Q_O - D_{Re}$$

$$E_{-2,g} = Q_{CH_4} + Q_{OH} - D_{Re}$$

$$E_{-3,g} = Q_{CH_3} + Q_{OH} - D_{Re}$$

$$E_{-4,g} = Q_{CH_2} + Q_{OH} - D_{Re}$$

$$E_{-5,g} = Q_{CH} + Q_{OH} - D_{Re}$$

$$E_{-6,g} = Q_C + Q_{OH} - D_{Re}$$

$$E_{-7,g} = Q_{CO} + Q_{OH} - D_{Re}$$

$$E_{-8,g} = Q_{OH} + Q_{OH} - D_{Re}$$

$$E_{-9,g} = Q_{OH} + Q_H - D_{Re}$$

Apêndice 2-Expressões das taxas de reação utilizadas na análise cinética

Apêndice 2.1-Primeira sequência

ETAPAS ELEMENTARES	TAXA DAS REAÇÕES DIRETAS	TAXA DAS REAÇÕES REVERSAS
$2 \times (\text{O}_{2(g)} + 2* \leftrightarrow 2\text{O}*)$	$r_1 = \frac{1}{2} k_1 \frac{P_{\text{O}_2} [*]^2}{[L]}$	$r_{n1} = \frac{1}{2} k_{n1} \frac{[* \text{O}]^2}{[L]}$
$\text{CH}_{4(g)} + 2* \leftrightarrow * \text{CH}_3 + * \text{H}$	$r_2 = k_2 \frac{P_{\text{CH}_4} [*]^2}{[L]}$	$r_{n2} = k_{n2} \frac{[* \text{CH}_3] [* \text{H}]}{[L]}$
$* \text{CH}_3 + * \leftrightarrow * \text{CH}_2 + * \text{H}$	$r_3 = k_3 \frac{[* \text{CH}_3] [*]}{[L]}$	$r_{n3} = k_{n3} \frac{[* \text{CH}_2] [* \text{H}]}{[L]}$
$* \text{CH}_2 + * \leftrightarrow * \text{CH} + * \text{H}$	$r_4 = k_4 \frac{[* \text{CH}_2] [*]}{[L]}$	$r_{n4} = k_{n4} \frac{[* \text{CH}] [* \text{H}]}{[L]}$
$* \text{CH} + * \leftrightarrow * \text{C} + * \text{H}$	$r_5 = k_5 \frac{[* \text{CH}] [*]}{[L]}$	$r_{n5} = k_{n5} \frac{[* \text{C}] [* \text{H}]}{[L]}$
$* \text{C} + * \text{O} \leftrightarrow * \text{CO} + *$	$r_6 = k_6 \frac{[* \text{C}] [* \text{O}]}{[L]}$	$r_{n6} = k_{n6} \frac{[* \text{CO}] [*]}{[L]}$
$* \text{CO} + \text{O} * \leftrightarrow \text{CO}_{2(g)} + 2*$	$r_7 = k_7 \frac{[* \text{CO}] [* \text{O}]}{[L]}$	$r_{n7} = k_{n7} \frac{P_{\text{CO}_2} [*]^2}{[L]}$
$2 \times (* \text{O} + * \text{H} \leftrightarrow * \text{OH} + *)$	$r_8 = \frac{1}{2} k_8 \frac{[* \text{O}] [* \text{H}]}{[L]}$	$r_{n8} = \frac{1}{2} k_{n8} \frac{[* \text{OH}] [*]}{[L]}$
$2 \times (* \text{OH} + * \text{H} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)} + 2*)$	$r_9 = \frac{1}{2} k_9 \frac{[* \text{OH}] [* \text{H}]}{[L]}$	$r_{n9} = \frac{1}{2} k_{n9} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} [*]^2}{[L]}$

Apêndice 2.2-Segunda sequência

ETAPAS ELEMENTARES	TAXA DAS REAÇÕES DIRETAS	TAXA DAS REAÇÕES REVERSAS
$2 \times (O_{2(g)} + 2* \leftrightarrow 2O*)$	$r_1 = \frac{1}{2} k_1 \frac{P_{O_2} [*]^2}{[L]}$	$r_{n1} = \frac{1}{2} k_{n1} \frac{[* O]^2}{[L]}$
$CH_{4(g)} + *O + * \leftrightarrow *CH_3 + *OH$	$r_2 = k_2 \frac{P_{CH_4} [* O] [*]}{[L]}$	$r_{n2} = k_{n2} \frac{[* CH_3] [* OH]}{[L]}$
$*CH_3 + O* \leftrightarrow *CH_2 + *OH$	$r_3 = k_3 \frac{[* CH_3] [* O]}{[L]}$	$r_{n3} = k_{n3} \frac{[* CH_2] [* OH]}{[L]}$
$*CH_2 + O* \leftrightarrow *CH + *OH$	$r_4 = k_4 \frac{[* CH_2] [* O]}{[L]}$	$r_{n4} = k_{n4} \frac{[* CH] [* OH]}{[L]}$
$*CH + O* \leftrightarrow *C + *OH$	$r_5 = k_5 \frac{[* CH] [* O]}{[L]}$	$r_{n5} = k_{n5} \frac{[* C] [* OH]}{[L]}$
$*C + *O \leftrightarrow *CO + *$	$r_6 = k_6 \frac{[* C] [* O]}{[L]}$	$r_{n6} = k_{n6} \frac{[* CO] [*]}{[L]}$
$*CO + O* \leftrightarrow CO_{2(g)} + 2*$	$r_7 = k_7 \frac{[* CO] [* O]}{[L]}$	$r_{n7} = k_{n7} \frac{P_{CO_2} [*]^2}{[L]}$
$2 \times (*OH + *OH \leftrightarrow H_2O_{(g)} + *O + *)$	$r_8 = \frac{1}{2} k_8 \frac{[* OH]^2}{[L]}$	$r_{n8} = \frac{1}{2} k_{n8} \frac{P_{H_2O} [* O] [*]}{[L]}$

Apêndice 2.3-Terceira sequência

ETAPAS ELEMENTARES	TAXA DAS REAÇÕES DIRETAS	TAXA DAS REAÇÕES REVERSAS
$2 \times (O_{2(g)} + 2* \leftrightarrow 2O*)$	$r_1 = \frac{1}{2} k_1 \frac{P_{O_2} [*]^2}{[L]}$	$r_{n1} = \frac{1}{2} k_{n1} \frac{[*O]^2}{[L]}$
$CH_{4(g)} + *OH \leftrightarrow *CH_3 + H_2O_{(g)}$	$r_2 = k_2 \frac{P_{CH_4} [*OH]}{[L]}$	$r_{n2} = k_{n2} \frac{P_{H_2O} [*CH_3]}{[L]}$
$*CH_3 + OH* \leftrightarrow *CH_2 + H_2O_{(g)} + *$	$r_3 = k_3 \frac{[*CH_3] [*OH]}{[L]}$	$r_{n3} = k_{n3} \frac{P_{H_2O} [*CH_2] [*]}{[L]}$
$*CH_2 + OH* \leftrightarrow *CH + H_2O_{(g)} + *$	$r_4 = k_4 \frac{[*CH_2] [*OH]}{[L]}$	$r_{n4} = k_{n4} \frac{P_{H_2O} [*CH] [*]}{[L]}$
$*CH + OH* \leftrightarrow *C + H_2O_{(g)} + *$	$r_5 = k_5 \frac{[*CH] [*OH]}{[L]}$	$r_{n5} = k_{n5} \frac{P_{H_2O} [*C] [*]}{[L]}$
$*C + *OH \leftrightarrow *CO + *H$	$r_6 = k_6 \frac{[*C] [*OH]}{[L]}$	$r_{n6} = k_{n6} \frac{[*CO] [*H]}{[L]}$
$*CO + OH* \leftrightarrow CO_{2(g)} + *H + *$	$r_7 = k_7 \frac{[*CO] [*OH]}{[L]}$	$r_{n7} = k_{n7} \frac{P_{CO_2} [*H] [*]}{[L]}$
$4 \times (H_2O + *O + * \leftrightarrow *OH + *OH)$	$r_8 = \frac{1}{4} k_8 \frac{P_{H_2O} [*O] [*]}{[L]}$	$r_{n8} = \frac{1}{4} k_{n8} \frac{[*OH]^2}{[L]}$
$2 \times (*H + *OH \leftrightarrow H_2O_{(g)} + 2*)$	$r_9 = \frac{1}{2} k_9 \frac{[*OH] [*H]}{[L]}$	$r_{n9} = \frac{1}{2} k_{n9} \frac{P_{H_2O} [*]^2}{[L]}$

Apêndice 2.4-Taxa de giro(TOR)

A taxa de giro(TOR) é definida como a razão entre o número de mols de metano(r_{CH_4}) e o número de sítios ativos presentes no catalisador([L]). Logo:

$$TOR = \frac{r_{CH_4}}{[L]}$$

Apêndice 3-Cálculos realizados na obtenção das constantes operacionais

Apêndice 3.1-Pressão dos componentes que estão em fase gasosa

Para determinar a pressão dos componentes que estão em fase gasosa e envolvidos nas etapas elementares, considerou-se o metano como sendo um gás ideal, e sua pressão igual a 2 k Pa.

Aplicando a lei dos gases ideais tem-se:

$$P = \frac{NRT}{V}$$

onde:

$$P=2 \text{ k Pa}=1,97 \times 10^{-2} \text{ atm}$$

$$T=550 \text{ K}$$

$$R=0,082 \text{ l atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Logo:

$$\frac{N}{V} = \frac{P}{RT} = 4,37 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$$

Considerando o número de Avogrado, que é $6,024 \times 10^{23}$ partículas/mol, obtém-se:

$$\frac{N}{V} = 4,37 \times 10^{-7} \text{ mol CH}_4 / \text{cm}^3 \times 6,024 \times 10^{23} \text{ partículas/mol}$$

Logo, a pressão de CH₄ nas condições consideradas será:

$$P_{\text{CH}_4} = 2,63 \times 10^{17} \text{ partículas CH}_4 / \text{cm}^3$$

Para o oxigênio, considerou-se uma pressão dez vezes maior, logo:

$$P_{O_2} = 2,63 \times 10^{18} \text{partículas } O_2 / \text{cm}^3$$

Como as pressões parciais de CO_2 e H_2O são função da conversão de metano, para uma conversão de 3% de metano estas pressões serão:

$$P_{CO_2} = 7,89 \times 10^{15} \text{partículas } CO_2 / \text{cm}^3$$

$$P_{H_2O} = 1,58 \times 10^{16} \text{partículas } H_2O / \text{cm}^3$$

Apêndice 3.2-Energia de dissociação da reação

Para determinar os valores da energia de dissociação da reação de cada etapa elementar apresentados nas Tabelas 3.2, 3.3 e 3.4 realizou-se os seguintes cálculos.

Para a primeira sequência, obteve-se:



$$D_{Re} = \Delta_f H^\circ(\text{produtos}) - \Delta_f H^\circ(\text{reagentes})$$

$$D_{Re} = 2(\Delta_f H^\circ(O) - \Delta_f H^\circ(O_2))$$

onde:

$$\Delta_f H^\circ(O) = 249,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(O_2) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

logo:

$$D_{Re} = 498,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$D_{Re} = \Delta_f H^\circ(CH_3) + \Delta_f H^\circ(H) - \Delta_f H^\circ(CH_4)$$

onde:

$$\Delta_f H^\circ(CH_3) = 146,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}) = 218 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) = 74,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

logo:

$$D_{\text{Re}} = 438,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$D_{\text{Re}} = \Delta_f H^\circ(\text{CH}_2) + \Delta_f H^\circ(\text{H}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3)$$

onde:

$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_2) = 390,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}) = 218 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_3) = 146,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

logo:

$$D_{\text{Re}} = 462 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$D_{\text{Re}} = \Delta_f H^\circ(\text{CH}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_2)$$

onde:

$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_2) = 595,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}) = 218 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}) = 390,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

logo:

$$D_{\text{Re}} = 423,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$D_{\text{Re}} = \Delta_f H^\circ(\text{C}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH})$$

onde:

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}) = 716,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}) = 218 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}) = 595,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

logo:

$$D_{\text{Re}} = 338,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$D_{\text{Re}} = \Delta_f H^\circ(\text{CO}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}) - \Delta_f H^\circ(\text{O})$$

onde:

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}) = -110,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}) = 716,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{O}) = 249,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

logo:

$$D_{\text{Re}} = -1076,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Como esta etapa elementar apresenta energia de dissociação negativa, a direção considerada (formação de *CO a partir de *C+*O) não será a direção direta. Portanto, para a utilização do formalismo BOC-MP a direção considerada como direta será a decomposição do *CO nas espécies *C+*O.



$$D_{\text{Re}} = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}) - \Delta_f H^\circ(\text{O})$$

onde:

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}) = -110,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{O}) = 249,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

logo:

$$D_{\text{Re}} = -532,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$D_{\text{Re}} = \Delta_f H^\circ(\text{OH}) - \Delta_f H^\circ(\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{H})$$

onde:

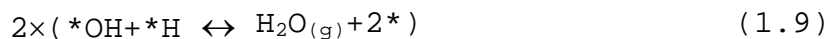
$$\Delta_f H^\circ(\text{OH}) = 39 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{O}) = 249,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}) = 218 \text{ kJ mol}^{-1}$$

logo:

$$D_{\text{Re}} = -428,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$D_{\text{Re}} = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{OH}) - \Delta_f H^\circ(\text{H})$$

onde:

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{OH}) = 39 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}) = 218 \text{ kJ mol}^{-1}$$

logo:

$$D_{\text{Re}} = -498,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A conclusão apresentada na etapa 1.6 também é válida para as etapas 1.7, 1.8 e 1.9.

Os cálculos realizados para a segunda e terceira sequências são análogos aos apresentados para a primeira sequência.

Apêndice 4-Trabalho apresentado no V-ERCat

Trabalho aceito para apresentação na sessão pôster no V-ERCat, V Encontro Regional de Catálise, realizado em Maringá-PR, no período de 12 a 14 de dezembro de 2002.



Projeto de Catalisadores para Oxidação Total de Metano

Danieli C. Anversa¹ e Gustavo P. Valença¹

¹Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Processos Químicos, Cidade Universitária “Zeferino Vaz”- Distrito de Barão Geraldo, Campinas- SP, Brasil, CEP: 13083-970, Fax (19) 3788-3965, e-mail: anversa@feq.unicamp.br; gustavo@feq.unicamp.br

Resumo

Este estudo utiliza o formalismo teórico denominado BOC-MP (Conservação da Ordem de Ligação- Potencial de Morse), desenvolvido por Evgeny Shustorovich (1984), para o projeto de catalisadores para a reação de oxidação total de metano. Este formalismo estima a entalpia adsorção (Q) das espécies na superfície do catalisador, e também a energia de ativação (E) de etapas elementares da reação.

Os valores obtidos através da aplicação deste método aproximam-se satisfatoriamente dos resultados experimentais. Com os valores de entalpia de adsorção e energia de ativação é possível realizar o estudo cinético da oxidação total de metano, através da especificação das etapas determinantes, e com isto designar qual o tipo de catalisador que melhor se aplica a reação.

Introdução

A maioria dos processos químicos são catalíticos, com pelo menos 80% dos produtos da indústria química envolvendo um catalisador em uma das fases de sua produção (Cardoso,1987). Os produtos obtidos por rotas catalíticas ultrapassam um trilhão de dólares por ano, sendo a grande maioria obtidos com catalisadores heterogêneos. Este enorme impacto econômico é a maior motivação de intensos esforços na indústria e na academia para entender os processos catalíticos heterogêneos em nível molecular. Por outro lado, o entendimento do mecanismo de reações químicas requer o conhecimento dos perfis de energias das diversas etapas. Para reações em fase gasosa, estes perfis podem ser calculados através da mecânica quântica. A concordância entre os valores calculados e os medidos experimentalmente é grande para reações em fase gasosa mas ainda é modesto para reações na superfície.

Na maioria dos formalismos teóricos que tratam de adsorção e reações na superfície de sólidos é necessário construir, com técnicas mecânico quânticas a partir das equações de onda, as espécies a serem adsorvidas bem como a superfície de adsorção. Só então modela-se a adsorção, o que torna os resultados menos exatos e consome um tempo computacional elevado. Por outro lado, o formalismo BOC- MP parte de valores experimentais para a

adsorção de átomos sobre a superfície, fornecendo modelos para o cálculo da entalpia de adsorção e da energia de ativação de moléculas. Dessa forma, reduz-se o erro e o sistema torna-se mais simples.

Além disso, uma vantagem do modelo é não possuir parâmetros ajustáveis, ou seja, não é necessária a realização de modelagem matemática para a obtenção dos parâmetros do modelo. A desvantagem está na inexistência de valores da entalpia de adsorção para todas as espécies atômicas, bem como para os casos em que existem vários tipos de sítios ativos no catalisador.

O formalismo BOC- MP é um modelo analítico eficiente para o cálculo da entalpia de adsorção (Q) e da energia de ativação (E) a partir de adsorbatos atômicos. Além disso, os valores calculados através do formalismo BOC-MP apresentam erros de 10-20% quando comparados com resultados experimentais, o que é um erro aceitável para estudos cinéticos. Esse formalismo foi utilizado no projeto de catalisadores por Gonçalves (2001) e por Medeiros (1996), com resultados que estão de acordo com resultados experimentais.

O objetivo deste trabalho é estudar a relação da energia de ativação das etapas elementares com a entalpia de adsorção do átomo de carbono, e desta forma desenvolver novos catalisadores para a oxidação total de metano, e projetar catalisadores eficazes na transformação de metano em diferentes produtos.

Metodologia

Para calcular a energia de ativação das possíveis etapas elementares da oxidação total de metano (CH₄), deve-se determinar as entalpias de adsorção das possíveis espécies adsorvidas. As prováveis espécies adsorvidas são: H, C, O, OH, H₂O, CO, CO₂, CH, CH₂, CH₃, CH₄, CHO, CH₂O, CH₃O e CHO₂.

Quatro fórmulas algébricas são utilizadas para calcular a entalpia de adsorção das espécies, dependendo do número de elétrons envolvidos na ligação com a superfície. Assim, a entalpia de adsorção de uma molécula AB calculado para adsorções fracas (espécies com octeto completo) é:

$$Q_{AB} = \frac{Q_{0A}^2}{\left(\frac{Q_{0A}}{n} + D_{AB} \right)} \quad (1)$$

onde n é o número de coordenação da espécie adsorvida na superfície metálica, D_{AB} é a energia de ligação da molécula AB em fase gasosa e Q_{0A} é a entalpia mínima de adsorção da espécie A com o metal.

Quando a adsorção é forte (espécies onde há dois ou mais elétrons desemparelhados localizados, tais como CH, CH₂, OH, OCH₃), o calor de adsorção é calculado por:

$$Q_{AB} = \frac{Q_A^2}{(Q_A + D_{AB})} \quad (2)$$

Para os casos onde a entalpia de adsorção assume valores intermediários (espécies onde há um elétron desemparelhado), a entalpia de adsorção é calculada como a média entre os calores de adsorção fraco e forte, ou seja:

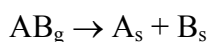
$$Q_{AB} = \frac{1}{2} \left(\frac{Q_{0A}^2}{\left(\frac{Q_{0A}}{n} + D_{AB} \right)} + \frac{Q_A^2}{(Q_A + D_{AB})} \right) \quad (3)$$

No caso moléculas simétricas adsorvidas por dois átomos à superfícies metálica, tem-se:

$$Q_{A_2} = \frac{9}{2} \frac{Q_{0A}^2}{(3Q_{0A} + 8D_{A_2})} \quad (4)$$

Uma vez calculada a entalpia de adsorção das diversas etapas, o formalismo BOC- MP fornece os modelos para o cálculo das energias de ativação das reações elementares possíveis.

Para moléculas diatômicas adsorvidas diretamente na fase gasosa:



$$\Delta E_{AB,g} = \frac{1}{2} \left(D_{AB} - Q_{AB} - Q_A - Q_B + \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B} \right) \quad (5)$$

A energia de ativação da reação partindo da espécie adsorvida será:

$$\Delta E_{AB,s} = \Delta E_{AB,g} + Q_{AB} \quad (6)$$

A energia de ativação da reação reversa, ou seja, da reação de associação de espécies adsorvidas em espécies adsorvidas, ou em fase gasosa, depende do sinal de $\Delta E_{AB,g}$. Assim:

$$\Delta E_{A-B,s} = \Delta E_{A-B,g} = Q_A + Q_B + \Delta E_{AB,g} - D_{AB}, \quad \Delta E_{AB,g} > 0 \quad (7)$$

$$\Delta E_{A-B,g} = \Delta E_{A-B,s} - \Delta E_{AB,g} = Q_A + Q_B - D_{AB}, \quad \Delta E_{AB,g} < 0 \quad (8)$$

As equações 5 e 8 foram usadas para calcular a energia de ativação das diversas etapas elementares em função da entalpia de adsorção do átomo de carbono. Para que os perfis pudessem ser determinados, a metodologia desenvolvida por Medeiros (1996) pode ser aplicada.

Esta metodologia consiste em escrever as fórmulas de entalpia de adsorção das espécies envolvidas na reação em função da entalpia de adsorção do átomo de carbono, e combiná-las na equação da energia de ativação das etapas elementares da reação. Assim, obtém-se um gráfico para a variação da energia de ativação em função da entalpia de adsorção dos átomos para cada etapa elementar. Em seguida, faz-se uma análise da relação da energia de ativação das diversas etapas em função da entalpia de adsorção do átomo de carbono, obtendo regiões (ou domínios) em que pode-se encontrar o catalisador ótimo para a reação.

O intuito desta análise é encontrar as faixas onde cada etapa é predominante, ou seja, curvas que favoreçam uma ou outra etapa. Em seguida, continua-se com o agrupamento das diversas etapas de cada conjunto de etapas, visando determinar regiões onde a energia de ativação é mínima. Desta maneira, identifica-se as diversas faixas onde cada uma das reações podem ocorrer, identificando, assim, os melhores catalisadores para as diversas reações estudadas.

Resultados Preliminares e Discussão

A partir de valores tabelados para a entalpia de adsorção entre o metal e o átomo de carbono, estipulou-se arbitrariamente uma faixa de estudo para a entalpia de adsorção do carbono entre 0 e 1200 kJ mol⁻¹. Esta estimativa compreende a inclusão de todos os metais existentes, conforme mostra os valores da tabela 1.

Os resultados obtidos estão mostrados em gráficos que relacionam a energia de ativação em função da entalpia de adsorção do carbono para cada etapa envolvida na reação, onde E é a energia de ativação (kJ mol^{-1}) e Q_c é a entalpia de adsorção do carbono (kJ mol^{-1}). Como em cada superfície o valor de Q_c é diferente, um valor de Q_c tomado na abscissa representa um catalisador.

A figura 1 apresenta a variação da energia de ativação das etapas elementares de formação e decomposição das espécies CH_x sobre as superfícies metálicas. Para a espécie CH , a energia de ativação de decomposição é muito menor do que a de formação a partir da combinação entre C e H para valores de entalpia de adsorção de carbono maiores do que 440 kJ mol^{-1} . Além disso, como o fator pré-exponencial de etapas de adsorção unimolecular é cerca de 10^{12} vezes maior do que o de etapas bimoleculares (Boudart, 1984) pode-se concluir que mesmo com pequenas coberturas de CH adsorvido a tendência dessa espécie é se decompor a formar CH_2 . Essa conclusão está de acordo com a literatura. Por exemplo, metais como $\text{Ni}(111)$ e $\text{Fe}(110)$ têm grande tendência de formar carbetos e carbono grafítico sobre a sua superfície.

A mesma análise pode ser realizada para as espécies CH_2 e CH_3 adsorvidas. Nesses casos a etapa de decomposição das espécies será facilitada para Q_c maior do que 580 e 670 kJ mol^{-1} , respectivamente. No caso da decomposição do metano em CH_3 e H essa etapa ocorre mais facilmente para Q_c maior do que 680 kJ mol^{-1} .

A etapa de dissociação do metilidino ($\text{CH} \rightarrow \text{C} + \text{H}$) é a etapa com menor energia de ativação dentre aquelas que envolvem espécies do tipo CH_x . No caso de $\text{Ag}(111)$, $Q_c = 500 \text{ kJ mol}^{-1}$, a etapa com menor energia de ativação é a etapa associativa para formação da espécie metileno ($\text{CH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2$). Para o $\text{Fe}(110)$, $Q_c = 837 \text{ kJ mol}^{-1}$, a etapa de decomposição do metilidino ($\text{CH} \rightarrow \text{C} + \text{H}$) tem o menor valor de energia de ativação.

Vale ressaltar que estes valores são os pontos onde ocorre a mudança da influência de uma etapa sobre outra, em valores muito próximos a esses pode-se dizer que há uma coexistência entre as etapas possíveis e, à medida que há um distanciamento desses valores essas afirmações tornam-se mais evidentes.

Sabe-se que o ferro não é necessariamente um catalisador para a reação em estudo, uma vez que carbetos ou carbono grafítico podem ser formados sobre esta superfície, tornando-a um catalisador ineficiente. Entretanto, não é apenas a energia de ativação que afeta a taxa de uma dada etapa elementar: o fator pré-exponencial e as concentrações das espécies adsorvidas também influenciam a taxa. Assim, a análise completa de que etapa elementar é a etapa determinante da taxa e que sequência de etapas deve ocorrer sobre uma determinada superfície, deve considerar essas três grandezas. No entanto, a análise da variação da energia de ativação das várias etapas permite uma análise dos tipos principais de catalisadores ou faixas de valores de Q_c onde determinada sequência de etapas é favorecida.

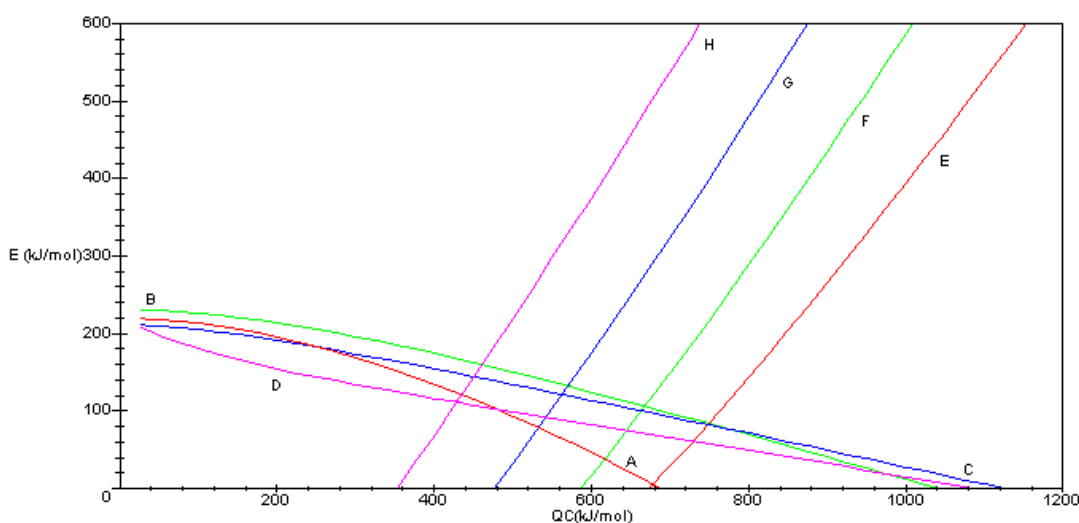


Figura 1- Energia de ativação de diversas etapas elementares de formação de espécies CH_x , (A) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$, (B) $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}$, (C) $\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH} + \text{H}$, (D) $\text{CH} \rightarrow \text{C} + \text{H}$, (E) $\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_4$, (F) $\text{CH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3$, (G) $\text{CH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2$, (H) $\text{C} + \text{H} \rightarrow \text{CH}$

Tabela 1- Entalpia de adsorção de carbono em algumas superfícies metálicas

Catalisador	$Q_c(\text{kJ mol}^{-1})$
Cu (111)	502,4
Pt(111)	502,4
Ru(001)	628,0
Pd(111)	635,9
Ir(111)	669,9
Ni(111)	704,9
W(110)	715,9
Ag(111)	837,4
Fe(110)	837,4

Conclusões Preliminares

O formalismo BOC-MP foi usado para estudar algumas das etapas envolvidas na reação de oxidação total de metano. Foi visto que este formalismo sugere um comportamento para diferentes superfícies metálicas, podendo ser um instrumento útil na escolha de catalisadores seletivos para reações específicas. Além disso, a validação do formalismo foi verificada através de fortes concordâncias com a literatura(Shustorovich,1998).

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES pelo apoio financeiro.

Referências

- Boudart, M.; Mariadssou, M., Kinetics of Heterogeneous Catalysts Reaction, 1984.
- Cardoso, D., Introdução à Catálise Heterogênea, Gráfica da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1987.
- Medeiros, J.E., Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 99p., 1996.
- Gonçalves, E.S., Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 94p., 2001.
- Shustorovich, E., Advances Catalysis, 37, p. 101-163, 1990.
- Shustorovich, E.; Sellers, H., Surface Science Reports, 31, p. 1-119, 1998.